

环境汞污染^{*}

冯新斌^{1**} 仇广乐¹ 付学吾¹ 何天容² 李平¹ 王少锋³

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002;

2. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室 贵阳 550003;

3. 中国科学院沈阳应用生态研究所 沈阳 110016)

摘要 由于特殊的物理化学性质和强的毒性,汞已经成为全球关注的污染物。本文对目前大气汞的来源、汞在大气中的形态分布及在全球大气分布的特点和汞在大气中的迁移转化规律等方面进行了详细介绍,提出了大气汞研究的展望。评述了近年来水生生态系统汞的生物地球化学循环研究领域的新进展及存在问题,提出了对汞甲基化机理认识的研究要进一步加强观点。对汞矿开采和混汞法炼金区环境汞污染及对居民健康的危害研究进展进行了详细地评述,指出矿区居民汞暴露的主要途径。最后,本文还总结了目前人体暴露不同形态汞对人体健康影响的最新进展。

关键词 汞 甲基汞 大气 水生生态系统 矿山 人体暴露

中图分类号: X501; O614.24⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2009)02/3-0436-22

Mercury Pollution in the Environment

Feng Xinbin^{1**} Qiu Guangle¹ Fu Xuewu¹ He Tianrong² Li Ping¹ Wang Shaofeng³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese

Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

3. Shenyang Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract Due to special physicochemical property and extreme toxicity, mercury is regarded as a global pollutant. The progress on the emission sources of mercury to the air, the distribution and speciation of mercury in ambient air in the global scale and the transformation of mercury in the troposphere is critically reviewed. We also highlighted the future research needs regarding mercury cycling in the global atmosphere. The new achievements on mercury biogeochemical cycling in aquatic systems are summarized and it is pointed out that more study is urgently needed to scrutinize the mechanism of mercury methylation in aquatic systems. The status of mercury pollution to the local environment and its impacts on human health in mercury mining and gold mining areas are summarized, and the major pathway of mercury exposure to local inhabitants are pointed out. Finally, we summarize the recent progress on the health impacts of people who exposed to different mercury species.

Key words mercury; methylmercury; atmosphere; aquatic system; mining; human exposure

Contents

1 Advances of atmospheric mercury

1.1 Atmospheric mercury sources

1.2 Distribution of mercury species in atmosphere

1.3 Transportation and transformation of mercury species in atmosphere

1.4 Dry and wet deposition of atmospheric mercury

收稿: 2008 年 10 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 40532014) 资助

** 通讯联系人 e-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

- 1.5 Summaries and prospect
- 2 Advances of mercury pollutions in aquatic ecosystem
 - 2.1 Sources, sinks and distributions of mercury species in water bodies
 - 2.2 Methylation of mercury in water bodies
 - 2.3 Bioaccumulation of mercury by aquatic biota
 - 2.4 Mass balance models of mercury in aquatic ecosystem
- 3 Advances of mercury pollution in mine environment
 - 3.1 Studies of mercury pollution in mine environment
 - 3.2 Distributions of mercury species in mine environment
 - 3.3 Methylation of mercury in mine environment
 - 3.4 Mercury exposure and health-based risk assessment of mercury in organism in mine environment
- 4 Study of mercury exposure and health impact on human
 - 4.1 Exposure and health impact of inorganic mercury on human
 - 4.2 Exposure and health impact of methylmercury on human

汞(Hg)是环境中毒性最强的重金属元素之一。20世纪50年代日本发生的水俣病事件,使人们充分认识到汞,尤其是甲基汞(MeHg)对人体和动物的毒害。20世纪60—80年代,各国学者对人为污染的水生生态系统汞的循环演化规律进行了深入研究,并对MeHg对人体毒害的机理进行了深入探讨,获得了MeHg可以通过水生食物链富集放大,在高营养级生物中高度富集和MeHg能通过人体血障和脑障对人的中枢神经系统产生危害的认识。

随着对汞在生态环境系统中危害性认识的不断深入,从20世纪60年代起,人们开始控制汞的使用量和排放量。总体来看,在汞污染排放量降低后,多数严重工业污染区水体中鱼类或其它生物体内Hg含量水平明显下降^[1],汞污染问题似乎得到了有效控制,或者说找到了解决的办法。然而,20世纪80年代末和90年代,科学家在没有人造和自然汞污染来源的北欧和北美偏远地区的大片湖泊中发现鱼体高MeHg负荷^[2,3],并证实人为排放的汞通过大气长距离迁移后的沉降是产生这一汞污染的主要原因。由此,在西方发达国家兴起了新一轮环境汞污染的研究热潮。在瑞典哥德堡大学无机化学系 Oliver Lindqvist 教授的倡议下,于1990年在瑞典召开了首

届全球污染物的国际学术会议,之后,这一国际学术会议每2—3年定期召开一届,第八届会议已于2006年8月在美国召开。在最近召开的几届会议上,与会人数已超过500人,足以证明国际学术界对环境汞污染研究的重视程度。

由此可见,由于特殊的物理化学性质,汞是通过大气进行跨国界传输的全球性污染物。近年来,国际环境学术界围绕大气汞的来源和迁移转化规律、水生生态系统汞的生物地球化学循环演化规律、汞污染严重地区汞的生物地球化学和人体汞暴露的危害等方面开展了大量的研究工作。本文将对上述各研究领域取得的进展进行系统地总结和概括。

1 大气汞污染研究进展

由于特殊的物理化学性质,汞是唯一主要以气相形式存在于大气的重金属元素。作为环境中汞的重要传输通道,大气在全球汞的生物地球化学循环中起着极其重要的作用^[3-5]。大气汞依据物理化学形态主要分为气态单质汞(Hg^0 , GEM)、活性气态汞(包括 $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl_2 , HgBr_2 等二价汞化合物和极少量的二价有机汞)和颗粒汞(吸附于大气气溶胶的汞),而气态单质汞和活性气态汞常通称为气态总汞。气态总汞约占大气汞的90%以上,而颗粒汞的比例在10%以下。气态汞又以气态单质汞为主,而活性汞只占气态总汞的1%—3%。气态单质汞具有较低的水溶性和干沉降速率,且化学反应惰性大,其在大气中的滞留时间可达0.5—2年^[6,7],能随大气环流迁移数千到数万公里。活性气态汞和颗粒汞具有较高的水溶性和干沉降速率,其大气滞留时间通常在几小时到几周,一般不参与长距离的大气传输^[8,9]。当然,与大气中细粒气溶胶结合的颗粒汞也可以在大气中长距离迁移^[8,9]。

在过去的100年中,约20万吨的汞被释放到大气中,目前仍有3500t左右的汞存留在大气中。和工业革命前相比,工业革命后人为活动汞释放强度的不断增加,已经导致大气汞浓度显著的升高,目前全球大气汞的含量水平较工业革命前平均增加了3倍左右^[10,11]。20世纪80年代后期,人们在没有人造污染源的北美和北欧偏远地区湖泊鱼体中陆续发现了汞含量超标的现象,而大气汞经长距离传输后在这些地区沉降是造成汞污染的主要原因。至此,这种全新的汞污染模式引起了全球科学家的普遍关注,而汞作为一种全球性污染物的概念也正式被提出。

1.1 大气汞的来源

大气汞的来源包括自然源和人为源,其中人为源主要包括化石燃料的燃烧、城市垃圾和医疗垃圾焚烧、有色金属冶炼、氯碱工业、水泥制造、土法炼金和炼汞活动等^[12-14]。而自然源则主要包括火山与地热活动、土壤和水体表面挥发作用、植物的蒸腾作用、森林火灾等^[15-19]。近些年来,人们对全球人为源的汞排放清单进行了大量的研究,目前普遍认为,全球人为源每年约向大气排放2 100t汞,其中气态单质汞、活性气态汞和颗粒汞的释放量分别为1 480、480和140t^[12]。和人为源不同,自然源以气态单质汞的释放为主。大气汞的自然来源更为复杂多样,且受自然气候条件控制较为显著,因此目前对自然源汞释放的精确估算还存在一定难度,普遍接受的一个释放量范围是1 000—4 000吨/年。近年来的一些研究发现,大气汞沉降后的再释放同样也是大气汞的一个重要来源。由于大气汞的沉降主要以化学活性较强的 Hg^{2+} 为主,在太阳辐射(特别是紫外辐射)和一些还原性条件的作用下,大量沉降的汞被转化为 Hg^0 后会被重新释放到大气中^[20-22]。一些模型的估算指出,大气汞的再释放每年可向大气排放约2 000t的汞,约占沉降总量的50%左右^[23-25]。

近期的全球人为源汞排放清单的计算表明,亚洲是全球人为向大气排汞最多的地区,每年约向大气排放了超过1 000t汞,约占全球排放总量的50%以上^[12]。尽管目前对我国人为活动排汞清单的研究工作还很欠缺,我国已被认为是全球大气汞排放最多的国家之一。目前学术界初步估算认为,我国人为源的大气汞排放量在500—700吨/年,我国对能源的较大需求及较为落后的污染排放控制能力是造成我国汞释放较多的主要原因^[14, 26, 27]。燃煤和有色金属冶炼是我国两个最大的人为汞释放源,年均释放量约占总释放量的80%。由于目前我国燃煤消耗量及对锌、铅等有色金属产品的需求仍有增加的趋势,这意味着我国排汞量还有增加的趋势^[26]。

我国自然源的汞释放也是一个不容忽视的问题,研究指出,全球汞矿化带等土壤汞相对富集区域的汞释放是非常重要大气汞释放源^[19],而我国西南及东南地区则正好分布在环太平洋汞矿化带上。另一方面,我国大量的人为源汞的排放势必会导致大气汞沉降的增加,而沉降后汞的再释放也可能是一个大气汞的重要来源。目前我国关于地表汞释放通量的研究还比较缺乏,但已有的研究已经表明,我国的土壤汞释放通量要显著高于国外同类型地区,是

区域性大气汞的一个重要来源^[27-31]。

1.2 大气中不同形态汞的分布特征

1.2.1 全球大气汞的时间和空间分布特征

近代工业革命以来,受全球人为活动直接汞释放和再释放强度不断增加的影响,目前全球大气汞的平均含量水平较工业革命前约增加了3倍左右^[10]。在1977—1980年、1990年和1994年,通过对大西洋大气气态总汞的监测,人们发现1990年之前气态总汞浓度具有逐年增加的特征,而90年代后略有下降^[32, 33]。Lindberg等^[7]综合近些年来全球大气本底观测台站的观测数据指出,自1977年有大气汞监测数据以来,北半球大气汞的背景含量到20世纪80年代后期达到最大值,然后逐渐降低,到1996年达到最小值,目前一段时间内维持在 $1.5-1.7ng \cdot m^{-3}$ 的含量水平上;相对而言,南半球背景区的大气气态总汞的变化则不是很明显,基本维持在 $1.1-1.3ng \cdot m^{-3}$ (图1)。大气汞具有明显的区域性分布特征,自然源强烈释放区域如火山地热活动、土壤汞背景较高的汞矿区的大气汞浓度通常可达几百到上万 $ng \cdot m^{-3}$ ^[34-38];另外,工业活动如有色金属冶炼、火力发电场及人为活动较为密集的地区对大气

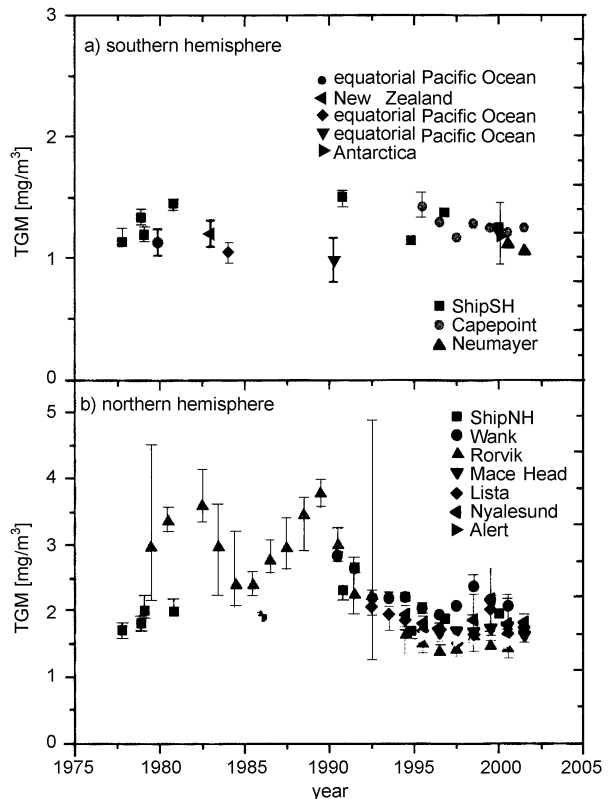


图 1 南北半球背景区大气气态总汞的时间分布特征^[7]

Fig. 1 The spatial and temporal trends of total gaseous mercury distribution in ambient air^[7]

汞造成的污染也比较明显^[39-42]。

目前对大气颗粒汞和活性气态汞的研究也只有 20 年的时间^[43-45]，由于颗粒汞和活性气态汞的大气滞留时间非常短(几小时到几星期)，其含量受释放源、环境条件及大气物理化学反应的影响较为强烈，因此含量通常出现较大波动，目前还没有关于其较长时间序列方面的研究。偏远地区较少受人为活动的影响，其活性气态汞和颗粒汞浓度通常在 $50\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下^[46]。然而，人们在南极和北极地区的春季和夏季发现，大气光化学反应能够导致气态单质汞向活性气态和颗粒汞快速转化，颗粒汞和活性气态汞浓度可以达到几百 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，占到大气总汞浓度的 60% 以上^[47]。和偏远地区相比，城市及污染源附近的颗粒汞和活性气态汞要明显偏高，通常在几十到数千 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。郑伟^[48]对贵阳市的活性气态和颗粒汞监测发现，其年均浓度分别达到 132 和 $1\ 020\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，要明显高于四川省贡嘎山地区的浓度(RGM: $6.2\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, TPM: $30.7\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)^[49]。

1.2.2 我国大气汞的分布特征及影响因素

表 1 给出了我国一些城市及偏远地区的大气汞分布情况，可以看出，大气汞的区域性差异是十分显著的，其中城市地区的气态总汞、活性气态汞和颗粒汞的浓度分别在 $5.4-18.4\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $132\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $22-2\ 630\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，明显高于偏远地区的含量，分别为 $2.7-7.5\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $6.2-90\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $30.7-660\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。我国城市及偏远地区的气态总汞、活性气态汞和颗粒汞均远高于欧美同类型地区的浓度，这主要是由于我国较强的人为活动排汞造成的。对于城镇而言，工业污染源(火电厂、水泥厂、垃圾焚烧

等)和家庭居民活动(如家用燃煤、机动车辆排放等)的汞释放是造成大气汞浓度偏高的重要原因，而偏远地区的大气汞主要受区域性汞排放的影响。

表 1 国内一些地区大气不同形态汞的分布

Table 1 The distribution of different mercury species in ambient air in China

sites	type	TGM $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	RGM $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	TPM $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$
Guiyang ^[39]	urban	8.40	132	$1\ 020\times 10^3$
Beijing ^[40]	urban	6.2-16.7		$1\ 18\times 10^3$
Chongqing ^[50]	urban	8.5		
Xinzhu, Taiwan ^[51]	urban	6.3-9.4		
Tainan, Taiwan ^[51]			2.63×10^3	
Changchun ^[52]	urban	18.4	22-1 980	
Guangzhou ^[53]	urban	5.4		
Huaxi, Guiyang ^[48]	rural	6.2	90	660
Baihua lake, Guizhou ^[54]	rural	7.5		
		5.9		
Hongfeng lake, Guizhou ^[50]	rural	2.7		
		7.7		
Changba Mountain, Jilin ^[55]	remote	3.58	65	77
Gongga Mountain, Sichuan ^[49, 56]	remote	3.98	6.2	30.7

1.3 大气不同形态汞的迁移转化行为

大气中汞的形态转化对汞的全球生物地球化学循环起着极其关键的作用。由于 Hg^0 具有极低的水溶性和干沉降速率，因此其很难通过干湿沉降被清除；然而，占大气汞很低比例的活性气态汞和颗粒汞则极易发生沉降。因此，不同形态汞的转化就直接决定着汞在大气中的居留时间及迁移距离。图 2 给出了大气汞物理化学转化行为的示意图。汞在大气中的转化可分为气相和液相两个部分，其中气相中汞的反应主要是原子态汞向二价汞的转化和二价汞向颗粒汞的转化。

Table 2 Chemical reactions of mercury in the atmosphere

reaction	reaction rate constant (K)	ref
gas phase		
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{HgO}_{(g,s)} + \text{O}_{2(g)}$	$(3.0 \pm 2) \times 10^{-19} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	57
$\text{Hg} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HgOH}$	$8 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	58
$\text{Hg} + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{HgBr}$	$K_1 = 1.1 \times 10^{-12} (\text{T}/298)^{-2.37} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	59
$\text{HgBr}^\bullet + \text{X} \rightarrow \text{HgBrX} (\text{X} = \text{Br}, \text{OH})$	$K_2 = 2.5 \times 10^{-10} \exp(\text{T}/298)^{-0.57} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	59
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{HgCl}_{2(g)}$	$4 \times 10^{-18} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	60
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{H}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Hg}(\text{OH})_{2(g)}$	$8.5 \times 10^{-19} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	61
aqueous phase		
$\text{Hg}^0 + \text{O}_3 \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$	$4.7 \times 10^7 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	62
$\text{Hg}^0 + 2\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2 \times 10^9 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	63
$\text{Hg}^0 + \text{HOCl} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	$2.9 \times 10^6 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	64
$\text{Hg}^0 + \text{OCl}^- \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{O}^{2-} + \text{Cl}^-$	$1.9 \times 10^7 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	64
$\text{HgSO}_3 \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{SO}_2 + \text{O}_3$	0.0106s^{-1}	65
$\text{Hg}^{\text{II}} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Hg}^0$	$1.7 \times 10^4 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	66
$\text{Hg}(\text{OH})_2 + h\nu \rightarrow \text{Hg}^0$	$3 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$	67

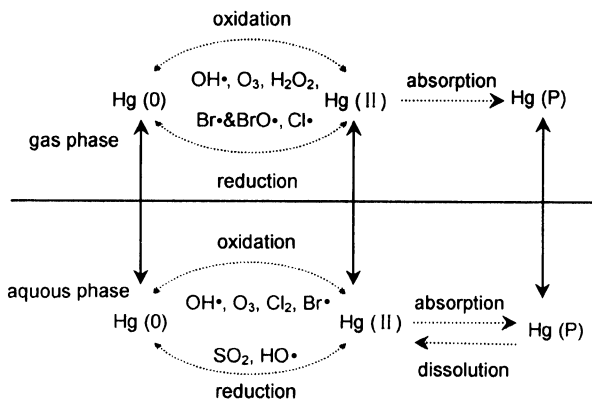


图 2 大气汞的物理化学转化^[7]

Fig. 2 Physicochemical transformation of mercury in the atmosphere^[7]

1.3.1 汞在气相的形态转化

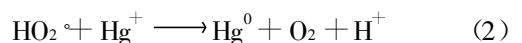
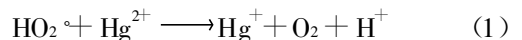
表 2 列出的是气态和液态下汞的一些反应过程及反应速率。人们对 O₃ 对 Hg⁰ 的氧化作用的认识较早^[68], 1994 年, Hall^[57] 重新对 Hg⁰ 和 O₃ 的反应速率进行了测定, 并以此估算了大气汞的居留时间约为 2 年。近年来, 通过实验室和模型研究, 人们逐渐发现了一些新的大气 Hg⁰ 氧化模式, 发现了新的氧化剂如 OH·、H₂O₂、Cl·、Br·(BrO·)。OH· 和 Br·(BrO·) 与 Hg⁰ 的反应是目前发现的速率最快的两个反应, Sommar 等^[58] 和 Pal 等^[69] 通过实验研究指出, OH· 对 Hg⁰ 的氧化作用可能大大降低汞在大气中的居留时间, 大约为 4—7 个月。另一方面, Goodsite 等^[59] 和 Holmes 等^[70] 指出, Br· 对 Hg⁰ 的氧化则可能对大气汞的迁移和转化起决定性作用, 由此计算汞在大气中的居留时间为 0.5—1.7 年, 同时他们还指出, 由于 HgOH 在实际的大气环境下很不稳定, 极易发生分解, 因此他们认为 OH· 对大气汞的清除作用可能并不重要。目前关于气相中汞的还原机制还不清楚, 但对一些电厂烟气中不同形态汞的野外测量则显示此类反应的存在, 其反应机理有待进一步的研究工作去解释。

1.3.2 汞在液相中形态转化

液相中 Hg⁰ 的氧化剂包括 O₃、OH·、HOCl 和 OCl⁻。相对而言, O₃ 和 OH· 是日变化较为明显的氧化物, 白天的光化学反应决定着 O₃ 和 OH· 在大气中的含量, 同时也决定着大气液相中 O₃ 和 OH· 的含量。假设液相中 O₃ 和 OH· 的浓度分别为 4 × 10⁻¹⁰ 和 1 × 10⁻¹² M, Hg⁰ 在液相的半衰期分别为 40s 和 6min^[71]。OCl⁻ 和 HOCl 是海洋上空大气中非常重要

的氧化剂, 它们主要来自于海盐气溶胶的挥发以及 O₃ 和海盐离子的光解反应, 属于夜间氧化物。研究指出, OCl⁻ 和 HOCl 对 Hg⁰ 的氧化反应是大气液相中 Hg²⁺ 的重要来源。云雾 pH 值升高和低温环境能够加速 OCl⁻ 和 HOCl 对 Hg⁰ 的氧化, 反应速率在凌晨日出前出现极值^[64]。

液相中溶解性 SO₂ 是最早发现的能与 Hg²⁺ 发生还原反应的还原剂^[72]。大气中 HgSO₃ 的存在是发生此反应的重要前提, 液相中的 HgSO₃ 极易发生分解, 处于离子态的 Hg²⁺ 可以很快地被溶解性 SO₂ 还原生成 Hg⁰。其他汞的硫酸盐化合物如 Hg(SO₃)₂²⁻ 则较为稳定, 一般不会被还原生成 Hg⁰。HO₂· 是由 Pehkonen 和 Lin^[69] 发现的不随 Hg²⁺ 化合物形态变化而影响反应速率的还原剂, 该反应首先生成 Hg⁺, 由于在液相中很不稳定, 很快会被还原成 Hg⁰。因此该反应总的反应速率取决于第一步的反应速率。



和 O₃ 及 OH· 类似, 大气中的 HO₂· 主要来自于大气光化学反应, 而液相中的 HO₂· 则来自于对气态 HO₂· 的捕获。液相中氧化态汞的光致还原反应是目前认识较为统一的 Hg⁰ 的还原途径, 基本上液相中所有的二价汞化合物均能在紫外线 (< 300nm) 照射下发生还原反应生成 Hg⁰ 或 Hg⁺。Xiao 等^[73] 对液相中 HgOH、HgS₂²⁻ 的光致机理进行了研究, 发现这两种汞化合物能够吸收波长在 290nm 以上的紫外线发生还原反应, 但相对而言, HgOH 的反应速率要比 HgS₂²⁻ 的反应速率快得多。

1.3.3 颗粒物对汞的吸附和解吸附

大气中颗粒汞的形成主要是来自于气溶胶对液相和气相中 Hg⁰ 和 Hg²⁺ 的吸附作用, 颗粒汞的含量取决于大气汞和气溶胶含量。此外, 一些环境条件也可能影响到气态汞向颗粒态汞的转化, 比如环境温度的降低能导致更多的气态汞向颗粒态转化^[74]。大气颗粒物的存在能够很大程度上影响大气汞的化学反应, 比如气溶胶对 Hg²⁺ 的吸附能够加速 Hg²⁺ 还原反应的进行^[75], 但目前对此类反应的内在机理还不是很清楚。

1.4 大气汞的干湿沉降

汞的形态决定着其沉降特征, 气态单质汞由于具有极低的水溶性, 通常不参与湿沉降^[76, 77]。气态单质汞的干沉降速率一般在 0.01—

$0.19\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[78,79], 远低于颗粒汞 ($0.1\text{--}2.1\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) 和活性气态汞 ($0.4\text{--}7.6\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) 的干沉降速率^[78-80]。汞的沉降速率除了取决于汞的形态外, 还取决于环境条件和地表类型, 如森林植被覆盖区域的活性气态汞的沉降速率要高于草地或裸露地表的沉降速率^[79-81]; 对于颗粒汞而言, 陆表的沉降速率要高于水体的沉降速率, 而冬季的沉降速率高于夏季, 风速和大气相对湿度的增加对颗粒汞的沉降起促进作用^[82,83]。

尽管颗粒汞和活性气态汞在大气中占很低的比例, 但它们却是大气汞沉降的最主要来源 ($>80\%$)^[76,77]。近代工业革命以来, 由于大气汞浓度的不断升高, 当前的大气汞沉降通量水平较工业革命前约增长了 1—3 倍^[19]。近年来, 欧洲和北美一些地区采取了严格限制大气汞排放的措施, 而这些地区大气汞的湿沉降通量出现了明显的下降^[84-85], 目前欧洲和北美偏远地区的大气汞湿沉降通量为每年 $3\text{--}15\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[31]。我国是汞排放大国, 然而, 目前国内关于大气汞沉降方面的研究却较少, 但已有的研究发现, 我国大气汞的湿沉降通量远高于国外地区^[31,86-88], 这可能是由我国大量汞释放造成的。

森林生态系统能够很大程度上增加大气汞的湿沉降通量, 这是因为植被叶片所吸附的大量颗粒汞和活性气态汞会随降雨被冲刷进入地表生态系统。如付学吾等^[31]对贡嘎山地区针叶林和杜鹃林大气汞湿沉降的研究就发现, 森林地区大气汞的湿沉降通量约是空旷地区湿沉降通量的 2—3 倍。

目前关于大气汞干沉降通量直接测定的研究较少, Sakata 和 Maromoto^[89]采用大气干湿沉降自动采集仪对日本 10 个采样点的干沉降通量进行了研究, 结果发现日本的平均干沉降通量为每年 $8.0\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 略低于湿沉降通量 (每年 $12.8\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)。Zhang 等^[90]利用动态通量袋方法测量了大气汞向植物叶片干沉降通量, 湿地植被覆盖地区大气汞的干沉降通量约为每年 $8.9\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。尽管 Hg^0 在大气汞中占很高的比例 ($>90\%$), 但由于具有较低的干沉降速率, 一些模型研究认为其对大气汞干沉降通量的贡献较小^[76]。然而, 对于一些植被覆盖区域而言, Hg^0 沉降的所占比例可能会有所升高, 甚至可以占到总沉降通量的 90% 以上^[90], 这主要是因为植物叶片能直接吸收大气中 Hg^0 。

1.5 总结与展望

近些年来, 随着人们对汞污染危害认识的不断深入, 关于大气汞方面的研究也取得了长足的进步,

主要集中在全球范围内不同区域背景的观测、人为源和自然源排汞清单的建立、汞在大气中化学动力学等几个方面。尽管已有的研究工作显示全球大气汞浓度的升高现象已经得到控制, 且只在极少数地区发现大气汞超标以致直接威胁到人类健康的现象, 但是大气汞及其带来的其他生态系统的污染问题依然存在, 特别是大气汞沉降所造成的偏远地区汞负荷及汞甲基化风险的升高, 已经引起了全球各方学者的关注。另外, 全球大气汞排放的区域性差异十分明显, 整体上看, 发达国家的排放量已经得到控制, 然而, 对于大多数的发展国家而言, 大气汞排放量升高的压力十分严峻。更为遗憾的是, 正是对这些发展中国家的大气汞及相关方面的研究十分缺乏, 严重影响着全球汞生物地球化学研究工作的开展。

就目前来看, 关于大气汞需要加强研究的方向有: (1) 发展中国家人为源排放清单的建立。我国被认为是全球人为向大气排汞最多的国家, 然而, 对我国人为源释汞清单的研究还比较缺乏。就目前来看, 发现新的较大释放源不大可能, 但我国一些工业污染源采用的污染控制措施差别很大, 因此其释放因子也会有较大差异, 这是制约我国人为源汞排放研究的一个关键环节。(2) 增强自然源如植物、土壤及人为源再释放方面的研究。相对于人为源, 自然源的汞释放影响因素更加复杂, 可变性较大, 目前需深入自然源汞释放机理、控制因素及模型化方面的研究。另外, 采用多种研究手段解决目前较为薄弱的汞的再释放问题。(3) 加大大气汞化学行为方面的研究, 此前的关于大气汞化学动力学方面的研究多集中于实验室和模型研究, 目前对现实环境中的应用还缺乏可靠性。(4) 丰富大气中不同形态汞及干湿沉降通量方面的研究工作, 建立更多的野外观测站点, 研究大气中不同形态汞的分布特征及影响因素, 同时, 对大气汞的干湿沉降通量进行长期科学的观测, 为全球汞的生物地球化学研究提供可靠的基础数据并对模型研究不断加以修正。

2 水生生态系统中汞污染研究进展

2.1 水体中各种汞形态的源、汇及分布特征

汞在天然水生生态系统中以多种形态存在, 如 Hg^0 、 Hg^{2+} 、 $\text{Hg}(\text{OH})_n$ 、 HgCl_n 、 HgO 、 HgS 、 CH_3Hg^+ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})$ 、 CH_3HgCl 、 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{SR})$ 及 $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ 等。为了便于研究, 人们通常根据实验操作程序结合汞在水生环境中存在的化学形态把汞定义为总汞、溶

解态及颗粒态总汞、溶解气态汞、活性汞、总甲基汞、二甲基汞, 溶解态及颗粒态甲基汞、胶体态甲基汞等形态。

总汞指特定环境中各种汞形态的总含量。目前天然水体中总汞最常用的测定方法为金汞齐富集结合冷原子荧光法测定^[91-92]。由于近 20 年来, 水生生态系统中汞的循环受到全球日益关注, 各种水生系统包括污染的、未被污染的水体中总汞的含量都得到广泛的调查研究^[93-97]。一般天然水体中汞浓度低于 $5\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[93, 94]。汞在溶解相和颗粒相之间的分配关系通常用分配系数 K_d ($K_d = \text{颗粒相汞浓度}(\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}) / \text{溶解相汞浓度}(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$) 来表示。很多研究表明, 在所有的重金属中, 汞是具有最高 K_d 的金属之一^[98], 即水体中很大部分汞以颗粒态存在^[99-103]。特别是富含有机质的颗粒, 对汞有更大的吸附性^[104, 105]。沉积物中的总汞含量主要与其母岩汞含量及其污染情况有关。在未受污染的沉积物中, 总汞含量约为 $0.002-0.3\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[106-108], 其在垂直剖面上通常有在表层富集的分布趋势^[107-109]。而在受到严重污染的沉积物中, 总汞在垂直剖面上的分布特征常常反映了汞污染历史^[110]。

水体中溶解气态汞的主要形态为 Hg^{0} ^[111-113], 另外还有少量的二甲基汞。溶解气态汞的浓度通常低于 $0.2\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[97, 114-117]。对水体中 Hg^0 的源、汇及其定量研究可帮助理解汞在水体和大气间的交换和循环, 并对怎样减少汞在湖泊中的浓度及其生物链上的富集有着重要的意义。在一些大湖和渗漏湖的研究表明从水体中挥发到大气中的汞已经达到该水生生态系统中汞输入总量的 50% ^[118, 119]。 Hg^{2+} 的光化学还原反应是湖泊 Hg^0 的主要来源机制^[120, 121], 另外 Hg^{2+} 的生物和非生物的化学还原和一价汞的歧化反应也是湖泊 Hg^0 产生的重要机理。很多研究发现在天然水体表层水中 Hg^0 浓度变化和太阳辐射强度变化具有很好的一致性^[122, 116, 54]。水体中溶解态汞随着水体深度的增加而迅速降低的剖面分布趋势也反映了光在 Hg^0 形成中扮演的重要角色^[123, 124]。

在很多文献中活性汞是根据实验操作程序而定义的: 即能被 SnCl_2 还原的二价汞。这些汞通常以游离的二价汞离子存在, 具有很高的活性, 能与很多无机和有机配位体反应, 能被还原生成 Hg^0 , 也能通过各种途径被甲基化而形成毒性很高的甲基汞或二甲基汞, 具有很高的生物可利用性。此外, Hg^{2+} 还能和很多有机和无机配位体如 OH^- 、 Cl^- 、 S^{2-} 发生各种络合和螯合反应。随着环境条件的改变,

Hg^{2+} 不断进行着这些平衡反应以达到各种汞形态在水中的平衡。故水体中活性汞浓度通常受到 pH、盐度、二价汞的还原以及甲基化过程所控制。比如, 很多研究发现表层水中活性汞通常低于次表层活性汞, 就和表层水体阳光充足, 活性汞强烈的光致还原反应有关^[112, 125, 126]。

天然水体有机汞主要为甲基汞和二甲基汞两种形态, 它们都是由二价无机汞通过各种甲基化途径而形成的。现在最常用的水体甲基汞的测定方法为蒸馏、乙基化反应结合恒温气相色谱分离、冷原子荧光来检测^[127-129]。甲基汞在天然水体中普遍存在, 而且性质稳定, 不易挥发和分解, 相反二甲基汞易挥发, 故一般淡水体中很难检测到, 只有在深层海水中, 二甲基汞才是主要的有机汞形态^[130, 131]。在天然水体的表层水中, 甲基汞浓度一般在 $0.02-0.3\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 但在很多分层水体的缺氧层中, 甲基汞浓度却可高达 $1\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上^[109, 127, 132]。在未受到污染的沉积物中, 甲基汞浓度一般小于 $5\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}(\text{dw})$ ^[106, 133, 134], 但在受到污染的沉积物中, 甲基汞浓度却能达到 $30\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[135]。沉积物中甲基汞占总汞的比例一般小于 2.5% ^[106, 136, 137], 但在沉积物孔隙水中, 甲基汞在总汞的比例却可达到百分之几十^[138-140]。

水体中各种汞形态的输入源包括河流及地表径流输入、地下水的输入、沉积物汞的再悬浮和向水体的扩散、大气汞干湿沉降以及汞形态的相互转化, 而汇主要包括河流的输出、颗粒态汞的沉降、气态汞的挥发、生物的吸收以及向其他形态汞的转化。很多研究表明, 在湖泊、水库以及海湾系统中, 水体汞源主要来自河流输入^[98, 141-144] 或大气汞沉降^[142, 144, 145]。但在一些沉积物遭受严重污染的水体中, 沉积物的重新悬浮和释放却成为水体汞重要的输入源^[93, 146]。水体汞最主要的汇是颗粒态汞的沉降, 绝大部分的汞都滞留在沉积物中^[98, 141-144]。在分层水体中, MeHg 源主要来自水体汞自身的甲基化^[147, 148] 或沉积物 MeHg 的释放^[149, 150]。在湖泊或海湾系统中 MeHg 的汇通常是 MeHg 的去甲基化过程以及向沉积物的沉降^[133, 149, 151]。而在水库系统中, 由于水库多为底层泄水, 库底缺氧层的高 MeHg 随水流出, 使得河流 MeHg 输出成为水库 MeHg 一个重要的汇^[110, 133, 152]。

可见, 人们对水体各种汞形态的源、汇及分布特征的研究已经取得了很多成果, 但要真正了解汞在水生生态系统中的迁移转化机制, 还需要做大量更深

入的研究工作。比如在汞的固、液分配问题上,多数研究都停留在颗粒态和溶解态的分配上,而关于各种汞形态在胶体物质中的分布研究却很少。水中或沉积物中各种汞形态,尤其是 MeHg 和各种无机及有机配位体之间的研究也有待进一步深入,这对了解各种汞形态,尤其是甲基汞的迁移转化非常重要。此外,对很多汞形态的分布机制也需要更多的研究工作,比如对于沉积物汞为什么在表层富集还一直存在着争论。

2.2 水体中汞的甲基化

水生生态系统中汞的甲基化无疑是水体汞循环研究中最重要研究内容。目前,汞的同位素及其示踪方法常被运用到自然环境甲基化过程的研究中^[153, 154]。汞的甲基化主要是一个微生物参与的过程^[155],在这个过程中甲基钴胺素是主要的环境甲基供给者,但有时非生物的甲基化过程也能被观察到,尤其是富含腐殖质的环境中^[156, 157]。甲基化主要是在厌氧条件下进行,相反在好氧环境中更有利于去甲基化的进行,但在海洋生态系统中,甲基化过程在表层好氧区域也能观察到^[158, 159]。大量的研究表明硫酸盐还原细菌是主要的汞甲基化细菌^[160, 161]。沉积物中最大的甲基化率通常位于氧化还原界面下面,在这里,也是硫酸盐还原的主要区域^[137, 162]。在一些分层湖泊的下层缺氧带中,也存在着相似的氧化还原界面,在这个界面下,也可观察到硫酸盐还原细菌甲基化汞的现象^[163-165]。最新的研究表明,除了硫酸盐还原细菌,铁还原细菌也可进行汞的甲基化^[166, 167]。汞的甲基化除了受到微生物条件以及氧化还原条件两个关键因子的影响外,还受到如温度、pH、可利用的活性汞浓度、S 循环、有机质等其他众多环境因子的影响。

适当的高温有利于甲基化的产生,而低温有利于去甲基化的进行^[168, 169]。例如不管是在水中还是在沉积物中,很多研究都观察到较低的 MeHg 浓度或甲基化率都出现在冬季^[97, 162, 170]。水温对 MeHg 形成的影响主要是通过影响水中微生物的活性,从而影响汞的生物甲基化产率^[151, 171]。Kotnik 等^[151]的研究表明,一般当淡水体的水温达到 32℃时,甲基汞的产量最高;当温度低于 10℃或高于 90℃时,甲基化率明显降低甚至完全停止。

水体 pH 值对 MeHg 的形成也有很重要的影响,有研究认为在湖水中更低的 pH 可以提高汞的甲基化速率。而 Lee 和 Hultberg^[175]的研究结果却表明:pH 的变化并不直接影响无机汞的甲基化率,而是增

大了环境中 MeHg 或其他形态汞的溶解度,而使流域内的汞向水环境的输入量增加,使得水体中 MeHg 浓度升高。

硫的地球化学循环也是一个影响汞甲基化速率的重要因素之一。硫酸盐还原细菌是主要的甲基化细菌,因此硫酸盐浓度在甲基化过程中也起到重要的作用。在高度缺氧的环境中,由于硫化汞的形成,减少了可利用的活性二价汞,从而降低了汞的甲基化速率。这也是沉积物中 MeHg 占总汞比例通常小于 1%的原因^[176]。但 Furutani 和 Rudd^[150]的研究发现在沉积物中即使硫化物的浓度达到了 30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的情况下, Hg^{2+} 的甲基化仍然可以顺利进行。另外,也有野外研究发现沉积物中 MeHg 浓度随着硫化物浓度的增加而增加^[170, 177]。

有机物在汞的甲基化过程中所起的作用至今还不是很清楚。很多研究发现,水体、沉积物和生物体中的甲基汞含量随着有机物含量的升高而增加^[109, 178, 179]。在很多新建的水库里,常观察到异常升高的鱼体甲基汞含量,一些研究认为水库淹没的土壤和植被释放出大量的有机质是导致这种现象的原因之一^[180, 181]。通常认为有机质对甲基化的影响是由于丰富的营养物质可使微生物活动增强,从而提高了甲基化率;还有研究发现腐殖酸和胡敏酸可直接参与非生物甲基化过程^[159]。另一方面,也有研究^[182, 183]表明,由于有机物可以和二价汞结合,降低了生物可利用的汞浓度,从而降低了汞的甲基化率。特别是在中性 pH 环境中,高溶解有机碳浓度在很大程度上可抑制甲基化的进行,而由于低 pH 不利于汞和有机质之间螯合作用的发生,故这种抑制作用并不明显。

虽然在过去 20 年里,对汞的甲基化过程进行了大量的研究,也得到了很多丰硕的成果,但由于甲基化是一个受诸多因素影响的复杂过程,到目前为止,很多甲基化的具体机制还是不清楚,也不能准确的预测环境中的甲基化速率。比如诸多影响甲基化的环境因子间的相互作用,一个环境因子对甲基化的影响在不同的环境中表现可能并不一样。由于大量研究都是基于野外调查研究,而每个水生生态系统都具有自己独特的环境因子组合,很难对这些研究所得的数据进行比较,有时两个不同的研究甚至得到相反的结论,故需要开展更为细致和系统的研究工作以了解甲基化的具体机制。另外,关于铁还原细菌对甲基化的贡献及其具体机制的研究还很少,需要更多的研究支持这一新的结论。

2.3 水生生物对汞的富集

汞特别是 MeHg 在水生生物体中有很强的富集放大效应,其富集因子能达到 $10^4 - 10^7$ ^[184],所以即使在 MeHg 含量很低的水环境中,也可能在生物体中观察到高浓度的 MeHg,而且水生生物体 MeHg 在总汞中所占的比例可达到 85%—90%^[185, 188]。在受到汞污染的水生环境中,生物体中的高浓度汞通常要在汞污染源停止或受污染物的沉积物被移除了很多年后才能恢复到原来的水平^[187, 188]。鱼类对 MeHg 的吸收主要是通过食物摄取,从水中直接吸收的汞是很少的^[180, 189]。因此同一湖泊中鱼汞含量的变化与其摄食习惯和生理特征有很大关系。通常鱼在水生食物链中营养级别越高,其鱼体内汞含量也越高,即草食性 < 杂食性 < 肉食性鱼类^[105, 190]。鱼体中汞的含量除了与食物摄取习惯有关,还受到其他很多因素的控制,如鱼的年龄、尺寸、水体中的 pH、有机物含量、水体汞浓度等^[191-193]。鱼体高汞含量通常在低 pH 或低生长速率的湖泊中出现^[194, 195]。一些研究还表明,鱼体汞含量和沉积物汞含量高度相关^[196, 197]。鱼汞含量和水中 DOC 含量也有很大关系,McMurtry 等^[198]观察到,当 DOC 浓度在 $4\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下时,鱼汞含量和 DOC 含量成正相关关系。关于水中的浮游植物和浮游动物汞的富集也有很多报道。Gorski 等^[199]的研究发现,在 DOC 浓度大于 $5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,月牙藻对 MeHg 和二价汞的富集因子会大幅度降低。和鱼体 MeHg 一样,其他浮游动物的 MeHg 浓度也和体型大小成正比^[200, 201]。Gothberg 和 Greger^[202]在对水生植物空心菜的研究中发现,空心菜不但能富集 MeHg,还能将无机汞转化为 MeHg。

2.4 水生生态系统中汞的质量平衡模型

环境中多介质的质量平衡模型是一种定量研究环境中各种污染源、汇、迁移及转化的一种必要工具。随着模型研究的发展,模型的功能也越来越强大,不但能定量解释环境污染物的各种环境行为,而且还能预测污染物在环境中的含量以及残留时间。

至 20 世纪 90 年代初,随着人们对水生生态系统中汞的生物地球化学循环的日益关注,湖泊、水库等水生生态系统中汞的质量平衡模型也开始迅速的发展起来。在 1991 年, Harris^[203]发展了基于淡水湖泊的汞模型 MERIDIAN,这个汞的模型包括 Hg^{2+} 、MeHg 以及 HgS 在湖泊中的循环,考虑了大气、水、悬浮颗粒物、水生生物以及沉积物等环境介质,详细地描述了两种不同的鱼种类对水体中不同汞形态的吸收模式,并用一系列的方程式和大量的常数描述了

水体中各种汞形态的转换机制。MERC4 是应用的比较多的模型,这个模型是在美国环保局建立的 WASP4 的基础上发展的,它能够模拟河流、湖泊、河口等水生系统中汞形态的物理和生物地球化学循环,以及某些汞形态之间的转换。Henry 等^[204]以 MERC4 模型为基础建立了 OLMM (Onondaga Lake Mercury Model) 模型。由于 Onondaga 湖是一个富营养化湖泊,故 OLMM 模型还用 FBM2 (the Fish Bioenergetics Model2) 和一个湖泊富营养化模型进行了补充和校正。在 1995 年, Hudson 等^[173]也建立了一个相对复杂的汞循环模型 (MCM), 这个模型包括了各种汞形态的转化、甲基化机制、水气界面交换以及生物吸收等,同时也考虑了汞在悬浮物和水之间的分配,但对沉降过程却缺乏考虑。相对高度复杂的 MCM 模型, Diamond 等^[205-207]在 QWASI (Quantitative Water Air Sediment Interaction) 逸度/当量模型的基础上建立了一个简单但同样能预测水生生态系统中各种汞形态的迁移转化及归趋的模型,并应用到湖泊和水库中汞的生物地球化学循环研究中。Bhavhar 等^[208]通过在逸度/当量模型中耦合进形态/络合模型,发展了 TRANSPEC 模型,更详尽地模拟了水生生态系统中各种汞形态的转化、络合及归趋问题。这个模型的缺点在于假设水体中汞形态以及络合都处于平衡状态,而这对于生物参与的汞形态转化并不合理,比如汞的甲基化过程。为弥补此不足, Gandhi 等^[209]在 TRANSPEC 的基础上发展了 BIOTRANSPEC 模型,这个模型考虑了汞的生物甲基化及去甲基化过程,以及汞的生物吸收。

用于湖泊或河流的模型一般是零维或一维模型,而由于海滨水生生态系统相对淡水系统更为复杂,零维和一维模型不能模拟和预测汞的地球化学循环过程。Šreca 等^[210, 211]在研究 Trieste 海湾时,发展了基于 MERIDIAN 的二维模型 STATRIM。这个模型同时整合了二维水动力学模型 (PCFLOW2D-HD) 和沉积物传输模型 (MIKE 21 MT) 的模拟结果。另外针对海滨系统的模型还有 Abreu 等^[212]发展的 ECoS 模型以及 Rajar^[213, 214]发展的 PCFLOW3D 三维模型等。

3 矿山环境汞污染研究进展

工业化生产以来,大量的矿山活动向环境释放了大量汞,造成了严重汞污染。目前,全球范围内的混汞采金和汞冶炼(大规模矿山活动均已停止),是产生环境汞污染的两类最重要的人类矿山活动,它们生产过程中的大量“三废”——废渣、废水、废气,

会导致大量的金属汞、可溶态汞和气态汞进入环境^[35]。据不完全统计,近 400 年以来全球仅混汞采金活动,便向环境释放了约 26 000t 汞^[215]。不同于其他重金属元素,汞进入环境后在特定条件下会转化为毒性更大、生物有效性更强的甲基汞(MeHg),并通过各种途径进入食物链而构成对人类健康的危

害。因此,金属矿山活动引发的汞污染问题,越来越受到人们的关注。

3.1 矿山环境汞的污染现状

全球范围内,混汞采金和汞矿山活动区域的大气、水体和土壤等,均显示出高汞含量的特征(表 3)。

表 3 世界部分矿区环境中不同介质汞污染现状调查

Table 3 Mercury and methylmercury in soil, water, sediment, air, and calcine collected from mining areas worldwide

mining area	soil		water		
	THg/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	MeHg/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	THg/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	MeHg/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	
gold mining area	Amazon	0.29—3.84 ^[241]	0.0021—118.2 ^[242, 243]	0.026—0.59 ^[242]	
	Surinam ^[250]		0.011—0.93	0.05—3.8	
	Rwanagaza, Tanzania ^[251]	0.005—9.2		0.01—6.78	
	Phichit, Thailand ^[228, 229]	0.21—20.960		0.43—4.27	
	Tongguan, China ^[238, 252, 353]	0.9—76	0.1—16	0.24—880	1.1—250
mercury mining area	Almadén, Spain	6—8.889 ^[253]		0.0076—20.3 ^[254, 255]	0.41—30 ^[254, 255]
	Idrija, Slovenia	0.39—2.759 ^[258]	1.3—80 ^[258]	0.0028—0.322 ^[259, 260]	0.01—0.6 ^[259, 260]
	Alaska, USA ^[263, 264]	0.05—5.326	0.04—41	0.0001—2.5	0.01—22
	Nevada, USA ^[235, 265, 266]			0.0021—2.1	0.039—0.92
	Pakawan, the Philippines ^[234, 267, 268]	0.012—168.7		0.12—31	< 0.02—3.1
	Guizhou, China ^[37, 218, 223, 233, 236—238, 240, 269, 354—356]	0.33—790	0.13—23	0.02—10.58	0.01—5.7
mining area	sediment		air	tailing	
	THg/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	MeHg/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	TGM/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	THg/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	MeHg/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
gold mining area	Amazon	0.05—	0.19—	0.0013—	0.19—
		9.3 ^[241, 244, 245]	3.76 ^[243, 246]	59.600 ^[247, 248]	1.555 ^[241, 244, 249]
	Surinam ^[250]	0.11—0.15	< 0.02—1.4		0.0055—0.2
	Rwanagaza, Tanzania ^[251]	0.04—2.84			0.2—193
	Phichit, Thailand ^[228, 229]	96—402		5.0—76.260	
mercury mining area	Tongguan, China ^[238, 252, 353]	0.90—1.200	0.10—30	0.007—33	30.3—2.922
	Almadén, Spain	0.5—16.000 ^[256]		0.002—9.48 ^[256]	160—34.000 ^[257]
	Idrija, Slovenia	0.77—	0.09—	0.01—	0.58—1.055 ^[262]
		727 ^[260, 261]	4.86 ^[260]	5.0 ^[217, 258]	
	Alaska, USA ^[263, 264]	1.000—5.500	< 5.0—31		
	Nevada, USA ^[235, 265, 266]	0.008—170		0.063—0.54	14—14.000
	Pakawan, the Philippines ^[234, 267, 268]	3.7—1.533	0.28—21	0.0009—0.065	3.68—660
Guizhou, China ^[37, 218, 223, 233, 236—238, 240, 269, 354—356]	90—930	3.0—20	0.018—12.2	5.7—4.400	

3.1.1 矿山大气汞污染

矿山活动过程中会产生很多大气汞的释放源,废气、矿区炉渣、冶炼场所和汞污染土壤等都会向大气排放 Hg⁰。汞矿区炉渣是含汞矿石高温煅烧产物,它在冷却过程中会吸附 Hg⁰ 而使其成为矿区大气汞的一个重要来源。据估算,汞矿区约 10% 以上的大气汞是来自炉渣汞的释放^[219]。野外监测显示,我国贵州汞矿炉渣附近地表大气汞(TGM)的平均浓度为 2.114.5 ± 1.479.6 ng · m⁻³,其释放和沉降通量分别高达 5.143 ± 3.738 ng · m⁻² · h⁻¹ 和 10.916 ± 8.339 ng · m⁻² · h⁻¹^[37]。世界不同地区废弃冶炼厂附近大气汞的监测数据同样显示,它是大气汞的一个非常重要的释放源,其附近大气汞浓度高达 1 000—

3 000 ng · m⁻³^[217, 218]。废弃冶炼场所附近高浓度大气汞,主要是由于矿石的高温灼烧会导致部分 Hg⁰ 进入冶炼炉壁或透入周围物质的晶格内,该部分汞当温度降低时会缓慢地释放出来^[219, 220]。

矿区汞污染土壤的去气作用,是大气汞的另一个重要来源^[221—223]。调查表明,我国滥木厂汞矿区 20 世纪 90 年代停止生产活动至今 10 年后,汞矿区表层土壤向大气汞的释放通量仍高达 10.500 ng · m⁻² · h⁻¹,导致近地表大气汞含量高达 8.4—440 ng · m⁻³^[223]。表层土壤汞的释放来源于土壤中活性 Hg²⁺ 的光致还原作用和 Hg⁰ 的再释放。野外监测结果亦表明,随着光照强度增强,土壤中汞的释放作用加强,近地表大气汞浓度升高;汞矿区土

壤向大气的汞释放通量与土壤汞含量和光照强度具有明显正相关性^[37, 218, 223]。

混汞采金过程中最主要的大气汞源是金汞齐的灼烧过程, 它会直接导致大量 Hg^0 的排放。监测数据显示, 炼金作坊里的大气汞含量可高达 $100-6\ 460\mu g\cdot m^{-3}$ ^[224-226]。Drake 等^[227] 监测到委内瑞拉 EI Callao 金矿区的大气汞平均含量达 $183\mu g\cdot m^{-3}$, 变化范围 $0.1-6\ 315\mu g\cdot m^{-3}$ 。泰国 Phichit 混汞采金区的个例显示, 当一天 7-8h 的炼金活动使用 60-150g 汞时, 会导致 30-40g 的汞释放至大气, 致附近大气汞的干沉降量高达 $5.3-5.8\mu g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$ ^[228, 229]。此外, 混汞采金区汞污染土壤也会向大气排放 Hg^0 , 部分区域表层土壤的释汞通量可达 $420.1\mu g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$ ^[230, 231]。

3.1.2 矿山水体汞污染

矿山废水是矿区汞元素迁移扩散的重要载体, 有大量汞随其流入地表河流而导致矿区水生系统汞污染。汞矿区受炉渣等影响的废水中含有大量的汞, 美国加利福尼亚 Coast Range 汞矿区, 废水中的总汞 (THg) 含量达 $450\mu g\cdot L^{-1}$ ^[232], 我国贵州汞矿区的地表河流受炉渣废水的影响, 其 THg 含量也高达 $10\mu g\cdot L^{-1}$ ^[233]。这些受炉渣淋滤水影响的地表水, 通常还含很高可溶态汞 (HgD), 菲律宾 Palawan Quicksilver 汞矿区的炉渣淋滤水中 HgD 含量高达 $30\mu g\cdot L^{-1}$ ^[234]。部分调查数据显示, 矿区水体中 HgD 含量随 THg 含量的增加而升高, 两者之间呈现出弱的正相性 (图 3)。

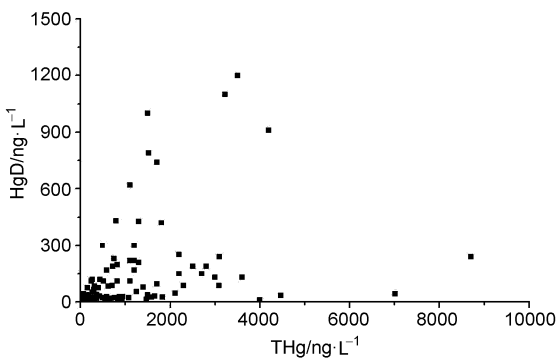


图 3 世界部分矿区地表水 THg 与 HgD 之间的关系^[228, 233-240]

Fig. 3 The correlation between THg and HgD in waters from mining areas worldwide^[228, 233-240]

高含量汞的矿山废水不断汇入矿区地表河流, 造成了汞污染物向矿区周围环境及下游地区的迁移, 使汞污染范围扩大。调查表明, 斯洛文尼亚

Idrija 汞矿自 1994 年闭坑至 1997 年 3 年间便有 1.5t 金属汞随着矿山废水迁移至下游 100km 的爱琴海^[270], 该部分汞在新的环境中, 会成为“二次”汞污染源。

亚马逊流域混汞采金区, 通常未受汞污染的自然水体汞浓度仅为 $0.003-0.005\mu g\cdot L^{-1}$, 而采金区水体汞浓度比源头要高出 40-60 倍, 且具有枯水期的含量高于丰水期含量的特征^[271-273]。我国潼关混汞采金区水体总汞高达 $880\mu g\cdot L^{-1}$ ^[239], 其中颗粒态汞占总汞比率 $> 90\%$ 。

3.1.3 矿区土壤汞污染

受矿山活动影响, 矿区土壤汞污染具有含量高、变化范围广及表层污染重等特点。西班牙 Almadén 汞矿区污染土壤总汞含量达 $8\ 889mg\cdot kg^{-1}$ ^[233], 美国 Alaska 和斯洛文尼亚 Idrija 汞矿区土壤汞含量亦非常高, 分别为 $5\ 326mg\cdot kg^{-1}$ 和 $2\ 759mg\cdot kg^{-1}$ ^[258, 264]。矿区这些严重汞污染的土壤通常受炉渣影响, 而且其中汞的主要存在形态是 HgS 。

混汞采金区土壤同样表现出高含量汞的现象。南美亚马逊流域采金区土壤汞污染调查表明, 汞含量范围 $0.29-5.53mg\cdot kg^{-1}$, 约 80% 以上样品超过背景值 $0.5-0.6mg\cdot kg^{-1}$ ^[241, 244], 该区域内尾矿汞含量 $0.2-193mg\cdot kg^{-1}$ ^[251], 可能是造成土壤汞含量的一个重要因素。泰国 Phichit 采金区表层土壤汞含量高达 $10\ 564-20\ 960mg\cdot kg^{-1}$ ^[228, 229]。混汞采金区土壤剖面分析发现, 汞污染土壤主要集中在表层 0-20cm 内, 到 30cm 以下土壤汞含量趋于背景值, 且伴有土壤有机含量递减的现象^[274], 暗示表层土壤汞与有机质结合。

3.2 矿山环境汞的形态分布

矿山环境中汞的迁移、转化及生物有效性, 与汞的存在形态有关。目前部分学者针对矿山环境中的炉渣和污染土壤等对象, 进行了大量的关于 X 射线 (XRD、XRF)、溶剂萃取及热解析 (TDC) 等测试技术方面的汞形态分析工作。

3.2.1 炉渣汞形态

矿区冶炼渣是汞的一个重要释放源, 其汞的释放与形态有关。Kim 等^[275, 276] 运用 EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 分析法, 对美国加利福尼亚和内华达汞矿区炉渣中汞形态进行了分析, 发现主要含汞矿物为辰砂和黑辰砂, 其次为极少量 ($< 1\%$) 的水溶性很强的其他汞化合物, 如: $HgCl_2$ 、 HgO 、 $Hg_3O_2SO_4$ 和 Hg_2OCl 等。而该地区炉渣渗滤实验则显示, 渗滤液中 95% 的汞形态为胶体结合态, 其中

胶体矿物包括了赤铁矿、黄钾铁矾/明矾石和 Al-Si 凝胶等, 它们附着的颗粒物尺寸介于 10—200nm 间^[27]。西班牙 Almadén 汞矿区炉渣的 μ -XRF 分析表明, 富汞颗粒物的汞含量与 Pb-Ni(S) 呈正相关关系, 同时还发现 Hg 与 Fe-Mn 之间亦存在正相关性^[278], 显示了汞和其他元素间的地球化学关联性。Hojdová 等^[279] 对捷克斯洛伐克 Jedová Hora 和 Svatá 汞矿区尾矿 XRD 分析表明, 尾矿组份包括铁氧化物(针铁矿、赤铁矿), 粘土矿物(高岭石、伊利石)和石英, 汞则吸附于此类矿物表面。

TDC 分析显示, 炉渣加热过程会出现 5 个释汞峰, 温度依次为 $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{—}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $250\text{—}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $420\text{—}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $> 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 对应的汞形态分别为 Hg^0 、基质结合态、 HgS 、 HgSO_4 、 HgO 、矿物晶格汞^[219]。多数炉渣出现两个释汞峰, 对应温度 $250\text{—}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $420\text{—}550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 暗示炉渣汞的主要存在形态为汞的硫化物和氧化物。通常吸附于粘土矿物和铁氧化物的汞占 12%—14%, HgS 态汞占 80%—90%, 其他汞形态所占总汞量很低 $< 1\%$ ^[279]。上述不同汞形态中, HgSO_4 和 HgO 的水溶性很强, 该部分汞最易释放到环境中。

3.2.2 土壤汞形态

土壤中的汞形态及其生物有效性, 无疑会对其生长的农作物产生重要影响。Kocman 等^[280] 对斯洛文尼亚 Idrija 汞矿区土壤连续提取实验表明, HgS 是汞的主要存在形态, 占总含量的 60%—80%, 其次是 Hg^0 。 HgS 的含量与土壤中的粗颗粒组份含量具明显正相关关系, 当其含量降低时, 挥发性的单质汞含量比率升高, 且与水溶态汞、酸溶态汞、有机结合态汞的含量呈明显正相关性 ($R^2 = 0.71\text{—}0.95$)。上述土壤汞形态分布类似于 Gosar 等^[252] 和 Biester 等^[281] 对该地区土壤的热解析结果, HgS 的含量占总汞 89%, 与土壤基质结合的汞形态占 11%, 对应的热解温度分别为 $250\text{—}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $200\text{—}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与斯洛文尼亚 Idrija 汞矿区土壤类似, 西班牙汞矿区土壤的热解析结果亦表现为 HgS 为土壤汞的主要存在形态, 其次是吸附在土壤基质表面的 Hg^0 , 对应的热解温度分别是 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $200\text{—}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[253, 282]。但是, 不同于矿区附近污染土壤, Biester 等^[219, 281] 对较远离矿区的森林土壤研究结果发现, 汞的主要存在形态为土壤基质(腐殖酸)结合态, 而 HgS 含量很低。采金区土壤汞形态明显与汞矿区不同, Gardá-Sánchez 等^[230, 231] 发现, 委内瑞拉 El Callao 混汞采金区 200ha 范围内土壤汞含量达 $5\text{—}500\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 接近 95% 的

汞形态为 Hg^0 , 但有关该方面的数据较少。

3.3 矿山环境汞的甲基化

3.3.1 炉渣汞甲基化

汞矿区炉渣含有的易溶富汞矿物, 会导致炉渣及周围环境介质成为汞甲基化的有利的场所。西班牙 Almadén 和美国 Terlingua 矿区炉渣 MeHg 含量分别高达 $3\ 100\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1\ 500\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[257, 283], 菲律宾 Palawan 汞矿和我国万山汞矿区炉渣, 亦显示出较强的汞甲基化现象^[234, 269]。美国 Terlingua 汞矿和西班牙 Almadén 汞矿区高含量 MeHg 的炉渣研究显示, 炉渣中汞的甲基化作用受制于活性 Hg^{2+} 的含量, 两者呈正相关关系, 与总汞含量关系并不明显(图 4)。研究显示, 西班牙 Almadén 矿区炉渣活性 Hg^{2+} 的含量高达 $11\ 000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高含量活性 Hg^{2+} 的条件下, 炉渣汞的净甲基化速率高达 $9\ 400\text{—}13\ 000\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[257, 133]。

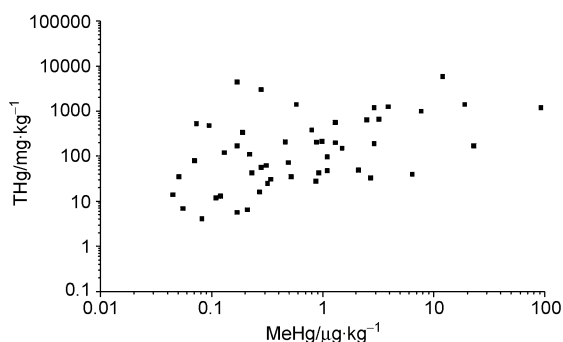


图 4 世界部分汞矿区炉渣总汞含量与甲基汞含量之间的关系^[234, 269, 283, 284]

Fig. 4 The correlation between mercury and methylmercury in calcines from Hg mining areas worldwide^[234, 269, 283, 284]

3.3.2 土壤汞甲基化

类似炉渣, 汞污染土壤同样表现出强的汞甲基化。斯洛文尼亚 Idrija 汞矿区和美国 Alaska 汞矿区的土壤, MeHg 含量分别高达 $80\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $41\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[258, 264], 我国万山汞矿区部分土壤 MeHg 含量超过 $20\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[233, 269]。汞在土壤环境中的甲基化过程取决于多种条件, 温度、有机质、土壤 pH、微生物以及土壤的氧化还原条件等, 均可以对汞的甲基化产生影响。不同季节的变化会显著影响汞的净甲基化速率。实验表明, 夏季汞的去甲基化速率为每天 $< 1.9\%$, 明显低于春季汞的去甲基化速率为每天 4.1% ^[285]。Qiu 等^[237, 238, 269] 对汞矿区土壤甲基汞调查发现, 稻田土壤甲基汞含量明显高于旱土土壤甲基汞含量, 认为稻田厌氧环境中丰富可溶性碳

和腐殖酸, 导致了较强的甲基化作用。

3.3.3 水体汞甲基化

尽管矿区水体中的总甲基汞 (TMeHg) 含量占 THg 比率很低, 一般 < 1%, 但部分水体中的汞, 依然表现出了很强的甲基化趋势。美国 Coast Ranges 汞矿区炉渣淋滤水 TMeHg 含量可达 $47\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[232], 西班牙 Almadén 汞矿区污染水体中的 TMeHg 含量亦高达 $30\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[257]。调查表明, 当矿区汞污染水体中硫酸盐浓度升高时, 硫酸盐还原菌活动大大增强, 可显著提高水体汞的甲基化能力^[286, 287]。通常高含量 TMeHg 中的颗粒态占主导, 而当 TMeHg 含量汞 < $2.5\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TMeHg 含量和溶解态呈正相关关系 ($R^2 = 0.8646$), 其中溶解态占 TMeHg 比率可达 98%^[238]。矿区水体的甲基化, 会成为下游湿地、湖泊和水库生态系统中新的汞污染源和甲基汞的来源。

3.4 矿山环境生物汞暴露及人体健康风险

3.4.1 生物体汞暴露

矿山活动造成的土壤、大气、水体的严重汞污染, 导致了矿区生物体的汞污染(表 4)。高浓度大气汞的条件下, 直接会导致通过叶面吸收大气汞的植物体内富集汞。我国贵州汞矿区天然生长的苔藓总汞含量达 $95\ 000\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 总汞含量和近地表大气汞浓度呈正相关关系^[269](图 5), 说明矿区天然苔藓能很好的反映大气汞污染程度。同时, 该苔藓中还发现了甲基汞, 含量高达 $20\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 暗示矿区大气中存在大量甲基汞的可能, 它们可能通过大气沉降而进入植物体内。美国 Alaska 汞矿区, 在柳树叶中也发现了甲基汞的存在, 其含量达 $11\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[264]。但是, 由于植物会更容易吸收土壤中的有机汞^[288, 289], 柳树叶中甲基汞来源可能与苔藓中甲基

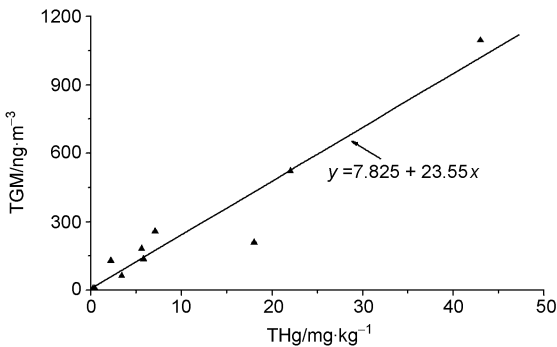


图 5 汞矿区天然苔藓中总汞和周围近地表大气汞浓度的关系^[269]

Fig. 5 The correlation between THg in mosses and TGM in ambient air from Hg mining areas^[269]

汞的来源不同。

矿区水生生态系统中的鱼、贝类, 同样会表现出对汞的富集。Kehrig 等^[290]对南美洲亚马逊流域单一肉食类鱼种 (*Cichla spp.*) 监测表明, 总汞含量变化范围 $0.03-1.57\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 甲基汞含量 $0.04-1.43\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占总汞比率超过 70%, 受采金活动影响的 Rio Tapajós 河内生活的 *Cichla spp.* 甲基汞平均含量 $0.55 \pm 0.38\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 明显高于其他河流的该类鱼种。

表 4 世界部分矿山环境生物体汞含量

Table 4 Mercury and methylmercury in biota from mining areas worldwide

		THg $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Methyl Hg $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
gold mining areas	Amazon ^[290]		
	predatory fish (<i>Cichla spp.</i>)	0.05-1.57	40-1430
	Rwamagaza, Tazaria ^[251]		
	fish	0.002-2.65	
	rice	0.011-0.035	
	potato	< 0.004-0.092	
	Grande Marsh, Columbia ^[273]		
	phytoplankton	0.459-0.573	
	zooplankton	0.823-0.966	
	Phi drit, Thailand ^[228]		
mercury mining areas	bivalve	0.0875-3.65	
	rice	0.191-0.298	
	Mindanao, the Philippines ^[291]		
	fish	0.109-0.494	
	mussel	0.233-1.208	
	banana	0.007-0.066	
	rice	0.009-0.058	
	Almadén, Spain ^[292]		
	plant	0.52-5.12	
	Ildijca, Slovenia ^[261]		
Alaska, USA ^[293]	algae	1.38-34.3	7.3-159
	chrysalis	< 0.0001-141	5.79-4940
	periphyton	0.137-86.1	2.48-458
	fish	0.032-1.73	26-1560
	Palawan, the Philippines ^[267, 268]		
	fish	0.002-4.37	1.3-931.6
	Guizhou, China ^[233, 237, 238, 269, 294, 295, 357]		
	rice	0.0049-1.12	1.61-174
	corn	0.0089-0.57	0.25-1.3
	cabbage	0.12-18	0.65-5.5
rape	0.47-0.69	0.57-0.83	
moss	0.98-95	0.21-20	

高汞背景下矿区百姓食用的农作物, 如谷类作物和蔬菜类等, 亦遭受到了严重的汞污染(表 4)。我国贵州汞矿区蔬菜和稻米总汞含量分别高达

$18\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,远远超出我国食品卫生饮食标准规定的 $0.01-0.02\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[29]。而更令人值得关注的是,对比我国贵州汞矿区不同农作物可食部分中的甲基汞含量可以发现,稻米含有很高的甲基汞,高达 $174\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[29],超出稻田土壤甲基汞几十倍甚至近百倍。矿区同类粮食作物玉米中最高甲基汞含量仅 $1.3\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明汞矿区稻米具有很强的甲基汞富集能力。

3.4.2 矿区居民汞暴露的健康风险

汞元素具有很强的毒性和生物积累效应,高汞背景环境下生活的矿区居民,会通过长期的饮食、呼吸及皮肤接触等途径,导致体内汞的大量积蓄(表5)。Bose-O'Reilly等^[29]对印尼 Sulawesi 和津巴布韦 Kadoma 两混汞采金区 9—17 岁儿童的尿液、血液和发样调查显示,长期生活在采金区和直接参与采金活动的儿童汞暴露程度远远高于对照区的儿童,他们的尿汞、血汞和发汞平均含量分别为 $36.5 \pm 93.06\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Cr}$, $12.4 \pm 14.66\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.08 \pm 7.07\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高出对照区 1—2 个数量级,而直接参与采金活动的童工,其尿汞、血汞和发汞分别高达 $666.87\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Cr}$, $100.8\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $52.96\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。学者 da Costa 等^[28]运用 tPERG (transient pattern electroretinogram) 和 tPVEP (transient pattern visual evoke potential) 对亚马逊采金区冶金工人观测显示,当人体受到严重汞暴露后,其视觉系统会受到严重损害。部分混汞采金区调查数据显示,人体无机汞的暴露导致尿汞的升高,明显高于血汞的升高,而血汞的升

高暗示人体甲基汞的暴露,发汞含量则与进食鱼的数量有关^[29, 27]。

表 5 数据显示,我国贵州汞矿区居民受到了汞的严重暴露,矿区居民头发中总汞和甲基汞含量高达 $213\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5.89\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[38, 294, 302, 303]。Li 等^[38]对我国贵州土法炼汞区人群的尿汞、尿 β_2 微球蛋白含量和健康状况等进行了详细的调查,结果显示土法炼汞人群遭受了严重的汞蒸气暴露,人群尿汞和尿 β_2 微球蛋白的平均含量分别高达 $779\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Cr}$ 和 $208.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Cr}$,远远高于对照区人群;而部分调查人群已经出现轻度慢性汞中毒的症状,表现出肾脏遭受到了损伤。

矿区居民汞暴露途径复杂,呼吸、饮水、传统进食以及皮肤接触等均会导致体内无机和有机汞的暴露。上述分析已表明,我国贵州汞矿区稻米含有很高的汞,尤其甲基汞。由于该地区居民以稻米为传统主食,那么矿区居民通过时食稻米将会产生很大的健康风险。贵州汞矿区稻米暴露实验表明,实验动物进食大米 20 天后,其脑、肝组织便产生了显著的变化,汞含量明显升高^[304-306],表现出了明显的甲基汞积累效应。最近 Feng 等^[29]和 Qiu 等^[295]对贵州矿区居民稻米的甲基汞暴露风险评估表明,居民甲基汞日暴露量高达 $1.8\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,远远高于美国环境保护署规定的甲基汞日安全暴露量 $0.1\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[307]。以上调查研究暗示,汞矿区稻米已经成为当地居民暴露甲基汞的最主要的途径,并对人体造成了健康风险。

表 5 世界部分矿山环境人体汞暴露现状调查

Table 5 Human exposure to mercury and methylmercury in mining areas worldwide

		urine	bbod	hair/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	
		$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Cr}$	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	THg	MeHg
gold mining areas	Amazon ^[299, 300]	1.0—255	2.0—29.3	0.40—32.0	
	Mindanao, the Philippines ^[301, 226]		2.74—29.48	0.31—68.68	0.73—5.81
	Phichit, Thailand ^[229]	9.95—32.0		20.90—1.22	
	Sulawesi, Indonesia, Kadoma, Zimbabwe ^[297]	0.43—666.87	1.0—100.8	0.42—52.96	0.09—5.86
mercury mining areas	Palawan, the Philippines ^[267, 301]			<0.10—18.5	
	Guizhou, China ^[38, 294, 302, 303]	6.35—6150	1.85—210.3	0.6—213	0.2—5.89

4 人体汞暴露及危害研究进展

人体汞暴露的健康影响取决于汞的化学形态、暴露的途径以及暴露的程度。一般来说,汞的化学形态划分为无机汞(元素汞 Hg^0 、二价汞 Hg^{2+} 等)和有机汞(甲基汞等)。

4.1 无机汞人体汞暴露及健康危害

无机汞的人体暴露,对普通人群而言,主要为补牙、服用一些中药、使用高汞含量的化妆品和香皂等^[308]。职业暴露,主要针对生产或者使用汞及其化合物的职业人群,如汞矿开采冶炼、氯碱车间、混汞法炼金的金矿、温度计厂、一些金属冶炼车间的工人及牙科医生等^[309]。

无机汞进入体内的主要途径是呼吸、口腔摄取

和皮肤吸收。呼吸是汞蒸气暴露的最重要途径, 80%左右的吸入汞蒸气可以透过肺泡进入血液^[310]。食物中的无机汞大约有 7%通过口腔摄取而被吸收^[310]。通过皮肤吸收的汞蒸气仅仅是通过呼吸吸收的 1%左右, 但是使用一些高无机汞含量的美白护肤品也可以造成汞吸收和积累^[310]。

血汞和尿汞通常用来评价无机汞暴露^[307, 310, 311]。血液可作为人体近期汞吸收的内剂量标记物, 尤其适合急性汞中毒时吸收剂量及病情判断。尿汞可作为慢性汞中毒体内剂量的良好标记物。对职业性汞暴露人员而言, 世界卫生组织推荐的最大允许尿汞含量为 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{Cr}$ ^[310]; 一般人群尿汞应低于 $5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{Cr}$ ^[312]。呼出大气被视为汞蒸气暴露的一个可能的生物标记物^[313, 314]。

无机汞的毒性主要表现为神经毒性和肾脏毒性。中枢神经系统可能是汞蒸气暴露的最敏感的靶器官, 比较典型的症状包括: 震颤、情绪不稳定、注意力不集中、失眠、记忆衰退、说话震颤、视力模糊、肌肉神经功能变化、头痛以及综合性神经异常等。肾脏和中枢神经系统一样, 是汞蒸气暴露的要害器官。其他毒性包括致癌性、呼吸系统毒性、心血管疾病影响、消化系统毒性、免疫系统影响、皮肤毒性和生殖毒性等^[310]。

4.2 甲基汞人体汞暴露及健康危害

人类甲基汞暴露的主要途径是食用鱼类及其他水产品, 但也有其他来源的少量报道。贵州省汞矿地区居民食用稻米是其 MeHg 暴露的主要途径^[294]。甲基汞也存在于陆地动物的内脏器官^[315]以及鸡肉、猪肉中^[316], 这可能是以鱼肉作为家畜饲料饲养的结果。

尽管大多数关于 MeHg 吸收的研究指出鱼体内中近 100%的 MeHg 能被吸收, 最近研究表明也可能存在一定的可变性^[317, 318]。在已知摄入剂量的情况下, 可以利用毒物动力学模型和生理-药物动力学模型(PBPK)来评估体内的汞负荷^[319]。毒物动力学模型的单一区间模型是一种稳定状态的模型, 常用于预测血液里的汞浓度^[320-322]; PBPK 模型可以用来预测 MeHg 摄入的变化以及生理变化(如怀孕、成长)不同组织内的 MeHg 浓度^[323-326]。硒可能在 MeHg 的吸收和排泄过程中具有一定的作用, 但是不同研究的结论并不一致^[327-329]。对于影响 MeHg 吸收的因素需要进行深入细致的研究来更好地理解这个难题。

发汞和血汞都可作为 MeHg 暴露的有效生物标

记。血液反映最近 1—2 个半衰期(半衰期为 50—70 天)的暴露量; 而头发代表整个生长期的平均暴露水平。头发总汞的 80%—98%是 MeHg^[320, 330], 通常头发中汞的浓度是血液中的 250—300 倍^[320]。对头发的分段分析能提供时间序列的暴露水平^[330-333], 因为通常认为头发的生长速率为每月 1cm。最新的研究表明, 对一根发丝采用 LA-ICP-MS 测量汞含量, 其分辨率可以达到微米级, 因此能够获得更多关于 MeHg 吸收和分布的信息^[334, 335]。脚趾甲和手指甲中汞的浓度也可作为汞暴露的生物标记, 大多用于 MeHg 对心血管影响的研究^[336, 337]。

甲基汞的毒性主要为神经毒性, 大脑和神经系统被视为发生甲基汞中毒的靶器官, 典型症状为末梢感觉错乱、视野收缩、运动性共济失调、构音障碍、听觉错乱以及震颤^[338, 339]。世界卫生组织估计甲基汞中毒的临界血汞浓度为 $200\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (相应发汞浓度约为 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[320]。水俣病的毒性作用使人们认识到胎儿暴露的致命性。对心血管影响的症状包括心血管疾病(冠心病、急性心肌梗塞、缺血性心脏病)、高血压的影响以及心律变异性的改变^[340-341]。对生殖的影响, 在 20 世纪 50 年代和 60 年代, 日本水俣市所有食鱼家庭出生的男性后代有所下降^[342-343]。免疫系统效应, 研究表明 MeHg 在基因敏感的几个老鼠品种中产生自身免疫反应^[344-345]。但是, MeHg 对心血管、生殖及免疫系统影响的研究总体上还很少, 需要在这些领域进行研究。鱼类容易同化卤化物, 包括多氯联苯(PCB)、二噁英等, 因此 MeHg 和 PCB 的协同作用以及和其他金属污染物的复合效应需要进行大量的研究工作。Omega-3 脂肪酸^[346-347]、硒和维生素^[348, 349]等营养成分对甲基汞毒性的影响也需要进行大量的流行病学研究。

食物中化学物质的风险评估基于危险识别、暴露评估、剂量-反应计算以及风险描述。风险评估最普遍使用的是由 NAS/NRC 推荐的模型^[350]和 JECFA 开发的模型^[351]。JECFA 的 MeHg 最大允许摄入量为每周 $1.6\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (即每天 $0.23\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 相当于发汞含量为每天 $2.3\mu\text{g}/\text{g}$), USEPA 的推荐值为 $0.1\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (相当于发汞含量为 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[307]。

参考文献

- [1] Wiener J G, Krabbenhoft D P, Heinz G H, et al. Ecotoxicology of Mercury. In: Handbook of Ecotoxicology (Eds. Hoffman D J, Rattner B A, Burtong C A, Cairns J), 2003. 439—440
- [2] Meili M. Water Air Soil Pollut., 1991, 56: 19—727
- [3] Lindqvist O, Jemlov A, Johansson K, et al. Water Air Soil Pollut.,

- 1991, 55: 1—126
- [4] Johansson K, Bergback B, Tyler G. *Water Air Soil Pollut.*, 2001, Focus 1: 279—297
- [5] Scholtz M T, van Heyst B J, Schroeder W H. *Sci. Total Environ.*, 2003, 304: 185—207
- [6] Schroeder W H, Munthe J. *Atmos. Environ.*, 1998, 32(5): 809—822
- [7] Lindberg S E, Bullock R, Ebinghaus R, et al. *AMBIO*, 2007, 36: 19—32
- [8] Sheu G R, Mason RP. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 1209—1216
- [9] Landis M S, Keeler G J, Al-Wali K I, et al. *Atmos. Environ.*, 2004, 38: 613—622
- [10] Fitzgerald W F. *Water Air Soil Pollut.*, 1995, 80: 245—254
- [11] Lamborg C H, Fitzgerald W F, O' Donnell J, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66: 1105—1118
- [12] Pacyna E G, Pacyna J M, Steenhuisen F, et al. *Atmos. Environ.*, 2006, 40: 4048—4063
- [13] Wilson S J, Steenhuisen F, Pacyna J M, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 40: 4621—4632
- [14] Street D G, Hao J M, Wu Y, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 7789—7806
- [15] Lindberg S E, Hanson P J, Meyers T P, et al. *Atmos. Environ.*, 1998, 32: 895—908
- [16] Gustin M S. *Sci. Total Environ.*, 2003, 304: 153—167
- [17] Obrist D. *Biogeochemistry*, 2007, 85: 119—123
- [18] Ferrara R, Mazzolai B, Lanzillotta E, et al. *Sci. Total Environ.*, 2000, 259: 115—121
- [19] Pyle D M, Mather T A. *Atmos. Environ.*, 2003, 37: 5115—5124
- [20] Amyot M, Southworth G, Lindberg S E, et al. *Atmos. Environ.*, 2004, 26: 4279—4289
- [21] Erichsen J A, Gustin M S, Lindberg S E. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 8001—8009
- [22] Xin M, Gustin M S, Hohanson D. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41: 4946—4951
- [23] Bergan T, Gallardo L, Rohde H. *Atmos. Environ.*, 1999, 33: 1575—1585
- [24] Mason RP, Sheu G R. *Global Biogeochem. Cy.*, 2002, 16, art. no. 1093
- [25] Seigneur C, Vijayaraghavan K, Lohma K, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 555—569
- [26] Wu Y, Wang S X, Street D G, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 5312—5318
- [27] Li P, Chai T F, Camichael G R, et al. *Atmos. Environ.*, 2007, 41: 2804—2819
- [28] Feng X B, Wang S F, Qiu G L, et al. *J Geophys. Res.*, 2005, 110 (D14306), DOI: 10. 1029/2004JD005643
- [29] Fu X W, Feng X B, Wang S F. *J Geophys. Res.*, 2008, 113, art. no. D20306
- [30] 王少锋 (Wang S F). 中国科学院研究生院博士学位论文 (Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences), 2006
- [31] 付学吾 (Fu X W). 中国科学院研究生院博士学位论文 (Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences), 2008
- [32] Slemr F, Langer E. *Nature*, 1992, 355: 434—436
- [33] Slemr F, Junkermann W, Schmidt R W H, et al. *Geophys. Res. Lett.*, 1995, 22: 2143—2146
- [34] Siegel B Z, Sieyel S M. *Environ. Sci. Technol.*, 1978, 12: 1036
- [35] Varekamp J C, Buseck P R. *Appl. Geochem.*, 1986, 1: 65
- [36] Ferrara R, Maserti B E, Andersson M, et al. *Atmos. Environ.*, 1998, 32: 3897—3904
- [37] Wang S F, Feng X B, Qiu G L, et al. *Atmos. Environ.*, 2007, 41: 5984—5993
- [38] Li P, Feng X B, Qiu G L, et al. *Environ. Res.*, 2008, 107: 108—114
- [39] Feng X B, Wang S F, Tang S L, et al. *J. Geophys. Res.*, 2004, 109, art. no. D03303
- [40] Liu S L, Nadim F, Perkins C, et al. *Chemosphere.*, 2002, 48: 97—107
- [41] Wangberg I, Edner H, Ferrara R, et al. *Sci. Total Environ.*, 2003, 304: 29—41
- [42] Zhang L, Wong M H. *Environ. Int.*, 2007, 33: 108—121
- [43] Brosset C. *Water Air Soil Pollut.*, 1987, 34: 145—166
- [44] Lindberg S E, Turner R R, Meyers T P, et al. *Water Air Soil Pollut.*, 1991, 56: 577—594
- [45] Stratton W J, Lindberg S E. *Water Air Soil Poll.*, 1995, 80: 1269—1278
- [46] Valente R J, Shea C, Humes K L, et al. *Atmos. Environ.*, 2007, 241: 1861—1873
- [47] Lindberg S E, Landis M S, Stevens R K, et al. *Atmos. Environ.*, 2001, 35: 5377—5378
- [48] 郑伟 (Zheng W). 中国科学院研究生院博士学位论文 (Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences), 2007
- [49] Fu X W, Feng X B, Zhu W Z, et al. *Appl. Geochem.*, 2008, 23: 408—418
- [50] 王平安 (Wang P A), 张成 (Zhang C), 王春晓 (Wang C X) 等. *西南大学学报 (J. Southwest Univ.)*, 2007, 29(3): 125—129
- [51] Kuo T H, Chang C F, Urba A, et al. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368: 10—18
- [52] Fang F M, Wang Q C, Li J F. *Sci. Total Environ.*, 2001, 281: 229—236
- [53] Wang Z W, Chen Z S, Duan N, et al. *J. Environ. Sci.*, 2007, 19: 176—180
- [54] Feng X B, Yan H Y, Wang S F, et al. *Atmos. Environ.*, 2004, 38: 4721—4732
- [55] 万奇 (Wan Q), 冯新斌 (Feng X B), 郑伟 (Zheng W) 等. *环境科学 (Environ. Sci.)*, 2008, 29(2): 296—299
- [56] Fu X W, Feng X B, Zhu W Z, et al. *Atmos. Environ.*, 2008, 42: 970—979
- [57] Hall B. *Water Air Soil Pollut.*, 1994, 80: 301—315
- [58] Sammar J, Gärdfeldt K, Strömberg D, et al. *Atmos. Environ.*, 2001, 35: 3049—3054
- [59] Goodsite M E, Plane J M C, Skov H. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(6): 1772—1776
- [60] Seigneur C, Wrobel J, Constantinou E. *Environ. Sci. Technol.*, 1994—2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- 1994, 28: 589—1597
- [61] Tokos J J, Hall B, Calhoun J A, et al. *Atmos. Environ.*, 1998, 32: 823—827
- [62] Munthe J. *Atmos. Environ.*, 1992, 26: 1461—1468
- [63] Lin C J, Pehkonen S O. *Atmos. Environ.*, 1997, 31: 4125—4137
- [64] Lin C J, Pehkonen S O. *J. Geophys. Res.*, 1998, 103: 28093—28102
- [65] Pleijel K, Munthe J. *Water Air Soil Pollut.*, 1995, 80: 317—324
- [66] Pehkonen S O, Lin C J. *J. AWMA*, 1998, 48: 144—150
- [67] Nriagu J O. *Sci. Total Environ.*, 1994, 154: 1—8
- [68] P'yankov V A J. *General Chem.*, 1949, 19: 187—192
- [69] Pal B, Aniya P A. *2004 Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 5555—5566
- [70] Holmes C D, Jacob D J, Yang X. *Geophys. Res. Lett.*, 2006, 33, art. no. L20808
- [71] Lin C J, Pehkonen S O. *Atmos. Environ.*, 1999, 33: 2067—2079
- [72] Munthe J, Xiao Z F, Lindqvist O. *Water Air Soil Pollut.*, 1991, 56: 621—630
- [73] Xiao Z F, Munthe J, Stromberg D, Lindqvist O. *Mercury as a Global Pollutant - D Integration and Synthesis*. Lewis Publishers, 1994, 581—592
- [74] Rutter A P, Schauer J J. *Atmos. Environ.*, 2007, 41: 8647—8657
- [75] EPRI Expert Panel. *Elec. Res. Ins. Report*, 1994, No. TR-104214, Palo Alto, CA
- [76] Lee D S, Nemitz E, Fowler D, et al. *Atmos. Environ.*, 2001, 35: 5455—5466
- [77] Seigneur C, Lohman K, Vijayaraghavan K, et al. *Environ. Pollut.*, 2003, 123: 365—373
- [78] Xu X Y, Yang D R, Miller J J, et al. *Atmos. Environ.*, 1998, 34: 4933—4944
- [79] Poissant L, Pilote M, Xu X, et al. *J. Geophys. Res.*, 2004, 109, D11301
- [80] Lindberg S E, Stratton W J. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 49—57
- [81] Lindberg S E, Dong W, Meyers T. *Atmos. Environ.*, 2002, 36: 5207—5219
- [82] Qi J H, Li P L, Li X G, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 2081—2088
- [83] Nho-Kim E Y, Michou M, Peoch V H. *Atmos. Environ.*, 2004, 38: 1933—1942
- [84] Munthe J, Kindbom K, Kruger O, et al. *Water Air Soil Pollut.*, 2001, 1: 99—110
- [85] Prestbo E M, Ieuter J M, Pollman C D. *Proceedings of the International Conference of Mercury as a Global Pollutant*. 2006
- [86] Fang F M, Wang Q C, Li J F. *Sci. Total Environ.*, 2004, 330: 159—170
- [87] 刘俊华 (Liu J H). 中国科学院博士学位论文 (Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences), 1997
- [88] Guo Y N, Feng X B, Li Z G, et al. *Atmos. Environ.*, 2008, 42: 7096—7103
- [89] Sakata M, Maromoto K. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 3139—3146
- [90] Zhang H, Poissant L, Xu X H, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 7481—7493
- [91] Bloom N S, Fitzgerald W F. *Anal. Chim. Acta*, 1988, 208: 151—161
- [92] 阎海鱼 (Yan H Y), 冯新斌 (Feng X B), 商立海 (Shang L H) 等. *分析测试学报 (J. Instrum. Anal.)*, 2003, 22(5): 10—13
- [93] Bloom N S, Moretto L M, Scopece P, et al. *Mar. Chem.*, 2004, 91: 85—99
- [94] Sullivan K A, Mason R P. *Sci. Total Environ.*, 1998, 213: 213—228
- [95] 于常荣 (Yu C R), 王伟 (Wang W), 梁冬梅 (Liang D M) 等. *长春地质学院学报 (J. Changchun Univ. Earth Sci.)*, 1994, 24(1): 102—109
- [96] 丁振华 (Ding Z H), 王文华 (Wang W H), 刘彩鹤 (Liu C E) 等. *环境科学 (Environ. Sci.)*, 2005, 26(5): 62—66
- [97] He T, Feng X, Guo Y, et al. *Environ. Pollut.*, 2008, 154: 56—67
- [98] Balcom P H, Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F, et al. *Mar. Chem.*, 2008, 109: 1—17
- [99] Lyons W B, Fitzgibbon T O, Welch K A, et al. *Appl. Geochem.*, 2006, 21: 1880—1888
- [100] Guentzel J L, Portilla E, Keith K M, et al. *Sci. Total Environ.*, 2007, 388: 316—324
- [101] Hissler G, Probst J L. *Appl. Geochem.*, 2006, 21: 1837—1854
- [102] 张丰松 (Zhang F S), 阎百兴 (Yan B X), 何岩 (He Y) 等. *湿地科学 (Wetland Sci.)*, 2007, 5(1): 58—63
- [103] 白薇扬 (Bai W Y), 冯新斌 (Feng X B), 金志升 (Jin Z S) 等. *矿物学报 (Acta Miner. Sci.)*, 2007, (27)2: 218—224
- [104] 陈静生 (Chen J S), 唐飞 (Tang F), 贾振邦 (Jia Z B) 等. *环境科学学报 (Acta Environ. Circums.)*, 1993, 13(4): 385—390
- [105] 何天容 (He T R). 中国科学院博士学位论文 (Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences), 2007.
- [106] 蒋红梅 (Jiang H M). 中国科学院博士学位论文 (Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences), 2005.
- [107] Lockhart W L, Wilkinson P, Billek B N, et al. *Biogeochemistry*, 1998, 40: 163—73
- [108] Engstrom D R, Swain E B. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 960—967
- [109] He T, Lu J, Yang F, et al. *Sci. Total Environ.*, 2007, 386: 53—64
- [110] 阎海鱼 (Yan H Y). 中国科学院博士学位论文 (Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences), 2005
- [111] Vandal G M, Mason R P, Fitzgerald W F. *Water Air Soil Pollut.*, 1991, 56: 791—803
- [112] Kim J P, Fitzgerald W F. *Science*, 1986, 23: 1131—1133
- [113] Kotnik J, Horvat M, Tessier E, et al. *Mar. Chem.*, 2007, 107: 13—30
- [114] Peretyazhko T, Charlet L, Muresan B, et al. *Sci. Total Environ.*, 2006, 364: 260—271
- [115] Park J S, Oh S, Shin M Y, et al. *Environ. Pollut.*, 2008, 154: 12—20
- [116] Dill C, Kuiken T, Zhang H, et al. *Sci. Total Environ.*, 2006, 357: 176—193

- [117] Vaupotic J, Gregoric A, Kotnik J, et al. *J. Environ. Radioactiv.*, 2008, 99: 1068—1074
- [118] Mason R P, Sullivan K A. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 942—947
- [119] Fitzgerald W F, Mason R P, Vandal G M. *Water Air Soil Pollut.*, 1991, 56: 745—767
- [120] Amyot M, Mierle G, David R S. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28: 2366—2371
- [121] Amyot M, Lean D, Mierle G. *Toxicol. Chem.*, 1997, 16: 2054—2063
- [122] Vette A. Doctoral Dissertation of University of Michigan. Ann Arbor, 1998
- [123] 何天容(He T R), 冯新斌(Feng X B), 郭艳娜(Guo Y N)等. *环境科学研究(Res. Environ. Sci.)*, 2008, 21(2): 14—17
- [124] 蒋红梅(Jiang H M), 冯新斌(Feng X B), 李广辉(Li G H)等. *环境科学与技术(Environ. Sci. Technol.)*, 2006, 29(8): 34—36
- [125] Gill G A. Doctoral Dissertation of University of Connecticut, 1986. 230
- [126] Dalziel J A. *Mar. Chem.*, 1995, 49: 307—314
- [127] Bloom N S. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1989, 46: 1131—1140
- [128] U. S. EPA. 2001, EPA-821-R-01e020
- [129] 蒋红梅(Jiang H M), 冯新斌(Feng X B), 梁琏(Liang L)等. *中国环境科学(Chinese Environ. Sci.)*, 2004, 24(5): 568—571
- [130] Cossa D, Martin J M, Sanjuan J. *Mar. Pollut. Bull.*, 1994, 28: 381—384
- [131] Mason R P, Rolffhus K R, Fitzgerald W F. *Water Air Soil Pollut.*, 1995, 80: 665—667
- [132] Caravana C M, Caldwell U C A, Bloom N S. *Sci. Total Environ.*, 2000, 260: 159—170
- [133] Hines M E, Gray J E, Higuera P L, et al. *RMZ-Materials Geoenvirom.*, 2004, 51: 108—111
- [134] Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F. *Geochem. Cosmochim. Acta* 2006, 70: 918—30
- [135] Hosokawa Y. *Water Sci. Technol.*, 1993, 28: 339—348
- [136] Ogrinc N, Monperus M, Kotnik J, et al. *Mar. Chem.*, 2007, 107: 31—48
- [137] 何天容(He T R), 冯新斌(Feng X B), 郭艳娜(Guo Y N)等. *环境科学(Environ. Sci.)*, 2008, 29(7): 1768—1774
- [138] Gagnon C, Pelletier E, Mucci A, et al. *Limnol. Oceanogr.*, 1996, 41(3): 428—434
- [139] Covelli S, Faganeli J, Horvat M, et al. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, 1999, 48: 415—428
- [140] Nafiz D, Angeroth C, Kenney T, et al. *Appl. Geochem.*, 2008, 23: 1731—1744
- [141] Kim D, Wang Q, Sorial G A, et al. *Sci. Total Environ.*, 2004, 327: 1—15
- [142] Rolffhus K R, Sakamoto H E, Cleckner L B, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 865—872
- [143] Cossa D, Gobeil C. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 2000, 57(Suppl. 1): 138—147
- [144] Mason R P, Lawson N M, Lawrence A L, et al. *Mar. Chem.*, 1999, 66: 77—96
- [145] Tsiros X, Ambrose R B. *Chemosphere*, 1999, 39(3): 477—492
- [146] 李宏伟(Li H W), 阎百兴(Yan B X), 徐治国(Xu X G)等. *环境科学学报(Acta Environ. Circums.)*, 2006, 26(5): 840—845
- [147] Regnell O, Ewald G. *Limnol. Oceanogr.*, 1997, 42(8): 1784—1795
- [148] Eckley C S, Watras C J, Hintelmann H. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 2005, 62: 400—411
- [149] Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F, Lamborg C H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 1204—1211
- [150] Furutani A, Rudd J W. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1980, 40: 770—776
- [151] Kotnik J, Horvat M, Fajon V, et al. *Water Air Soil Pollut.*, 2002, 134: 319—339
- [152] 何天容(He T R), 冯新斌(Feng X B), 李仲根(Li Z G)等. *湖泊科学(J. Lake Sci.)*, 2006, 18(6): 565—571
- [153] Sunderland E M, Gobas F A P C, Heyes A, et al. *Mar. Chem.*, 2004, 90: 91—105
- [154] Lambertsson L, Lundberg E, Nilsson M, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16: 1296—1301
- [155] Raposo J C, Ozamiz G, Etxebarria N, et al. *Environ. Pollut.*, 2008, 156: 482—488
- [156] Weber J H. *Chemosphere* 1993, 26(11): 2063—2077
- [157] Celso V, Lean D R S, Scott S L. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368: 126—137
- [158] Ullrich S M, Tanton T W, Abdurshatova S A. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.*, 2001, 31(3): 241—293
- [159] Monperus M, Tessier E, Amourex D, et al. *Mar. Chem.*, 2007, 107: 49—63
- [160] Gilmour C C, Henry E A. *Environ. Pollut.*, 1991, 71: 131—69
- [161] Benoit J M, Gilmour C C, Mason R P, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 951—957
- [162] Korhals E T, Winfrey M R. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1987, 53: 2397—2404
- [163] Mauro J B N, Guimaraes J R D, Hintelmann H, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 374: 983—989
- [164] Watras C J, Bloom N S, Claas S A, et al. *Water Air Soil Pollut.*, 1995, 80: 735—745
- [165] Eckley C S, Hintelmann H. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368: 111—125
- [166] Fleming E J, Mack E E, Green P G, et al. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2006, 72(1): 457—464
- [167] Kerin E J, Gilmour C C, Roden E, et al. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2006, 72(12): 7919—7921
- [168] Bodaly R A, Rudd J W M, Fudge R J P, et al. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1993, 50: 980—987
- [169] Ramlal P S, Kelly C A, Rudd J W M, et al. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1993, 50: 972—979
- [170] Hintelmann H, Wilken R D. *Sci. Total Environ.*, 1995, 166: 1—10
- [171] Bisogni J J, Lawrence A W. *J. Water Pollut. Control Federation.*, 1975, 47: 135—152

- [172] Miskimmin B M, Rudd J W M, Kelly C A. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1992, 49: 17—22
- [173] Hudson R J M, Gherini S A, Watras C J, et al. Mercury pollution; integration and synthesis (Eds. Watras C J, Huckabee J W). Lewis Publishers, 1994. 473—526
- [174] Bloom N S, Watras C J, Hurley J P. *Water Air Soil Pollut.*, 1991, 56: 477—491
- [175] Lee Y H, Hultberg H. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1990, 9: 833—841
- [176] Jacobs L W, Keene D R. *J. Environ. Qual.*, 1974, 3: 121—126
- [177] Sunderland E M, Gobas F A P C, Branfireun Brain A, et al. *Mar. Chem.*, 2006, 102(1/2): 111—123
- [178] Fjeld E, Rognerud D. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1993, 50: 1158—1167
- [179] Balogh S J, Swain E B, Nollet Y H. *Environ. Pollut.*, 2008, 154: 3—11
- [180] Bodaly R A, St Louis V L, Paterson M J, et al. Metal ions in biological systems; Mercury and its effects on the environment and biology (Eds. Sigel A, Sigel H). Marcel Dekker; New York, 1997
- [181] Heyes A, Moore T R, Rudd J W M. *J. Environ. Qual.*, 1998, 27: 591—599
- [182] Driscoll C T, Blette V, Yan C, et al. *Water Air Soil Pollut.*, 1995, 80: 499—508
- [183] Barkay T, Gillman M, Tumer R R. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1997, 63: 4267—4271
- [184] Stein E D, Cohen Y, Winner A M. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1996, 26(1): 1—43
- [185] Bloom N S. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1992, 49: 1010—1017
- [186] Campbell L, Verburg P, Dixon D G, et al. *Sci. Total Environ.*, 2008, 402: 184—191
- [187] Kudo A. *Water Sci. Technol.* 1992, 26: 217—226
- [188] Francesconi K A, Lenanton R C J, Caputi N, et al. *Mar. Environ. Res.*, 1997, 43: 27—40
- [189] Meili M. Metal Ions in Biological Systems. Vol. 34; Mercury and its effect on environment and biology (Eds. Sigel A, Sigel H). Marcel Dekker Inc., New York, 1997, 2: 21—51
- [190] Shama C M, Borgström R, Huitfeldt J S, et al. *Sci. Total Environ.*, 2008, 399: 33—40
- [191] Simonin H A, Loukma J J, Skinner L C, et al. *Environ. Pollut.*, 2008, 154: 107—115
- [192] Gammors C H, Slotton D G, Gerbrandt B, et al. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368: 637—648
- [193] Kinghom A, Solomon P, Chan H M. *Sci. Total Environ.*, 2007, 372: 615—623
- [194] Chen C, Stemberger R, Kamman N, et al. *Ecotoxicology*, 2005, 14: 135—147
- [195] Munthe J, Bodaly R A, Branfireun B A, et al. *AMBIO*, 2007, 36: 33—44
- [196] Gambrell R P, DeLaune R D, Patrick W H, et al. *J. Environ. Sci. Health*, 2001, 36(5): 661—676
- [197] 苏秋克(Su Q K), 祁士华(Qi S H), 蒋敬业(Jiang J Y)等. 水资源保护(*Water Resour. Protect.*), 2007, 23(3): 44—47
- [198] McMurtry M J, Wales D L, Scheider W A, et al. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1989, 46: 426—434
- [199] Gorski P R, Armstrong D E, Hurley J P, et al. *Environ. Pollut.*, 2008, 154: 116—123
- [200] Masson S, Tremblay A. *Sci. Total Environ.*, 2003, 304: 377—390
- [201] Kairiz M, Telmer K, Mazumder A. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368: 271—282
- [202] Gothberg A, Greger M. *Chemosphere* 2006, 65: 2096—2105
- [203] Harris R C. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, 1991, 278
- [204] Henry E A, Dodge-murphy L J, Bigham G N, et al. *Water Air Soil Pollut.*, 1995, 80: 489—498
- [205] Diamond M, Ganapathy M, Peterson S, et al. *Water Air Soil Pollut.*, 2000, 117: 133—156
- [206] Diamond M L. *Water Air Soil Pollut.*, 1999, 111: 337—357
- [207] Diamond M L, Mackay D, Welbourn P M. *Chemosphere*, 1992, 25: 1907—1921
- [208] Bhavsar S P, Diamond M L, Evans L J, et al. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004, 23: 1376—1385
- [209] Gandhi N, Bhavsar S P, Diamond M L, et al. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2007, 26(11): 2260—2273
- [210] Širca A. *Acta Hydrotech.* 1996, 14 (14): 46
- [211] Širca A, Rajar R, Harris R C, et al. *Environ. Modell. Softw.*, 1999, 14: 645—655
- [212] Abreu S N, Pereira M E, Duarte A C. *Water Sci. Technol.*, 1998, 37 (6/7): 33—38
- [213] Rajar R, Zagar D, Širca A, et al. *Sci. Total Environ.*, 2000, 260: 109—123
- [214] Rajar R, Cetina M. *Ecol. Modell.*, 1997, 101: 195—207
- [215] Lacerda L D. *Water Air Soil Pollut.*, 1997, 97: 209—221
- [216] Gustin M S, Taylor G E, Leonard T L, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 2572—2579
- [217] Kotnik J, Horvat M, Dizdarević T. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 7570—7579
- [218] Wang S, Feng X, Qiu G, et al. *Atmos. Environ.*, 2007, 41: 5584—5594
- [219] Biester H, Gosar M, Müller G. *J. Geochem. Explor.*, 1999, 65: 195—204
- [220] Biester H, Gosar M, Covelli S. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 3330—3336
- [221] Ferrara R, Mastenti B E, Breder R. *Water Air Soil Pollut.*, 1991, 56: 219—233
- [222] 冯新斌(Feng X B), 陈业材(Chen Y C), 朱卫国(Zhu W G). 环境科学(*Environ. Sci.*), 1996, 17: 20—22
- [223] Wang S, Feng X, Qiu G, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 7459—7473
- [224] Villas Bôas R C. *J. Geochem. Explor.*, 1997, 58: 217—222
- [225] Lin Y, Guo M, Gan W. *Water Air Soil Pollut.*, 1997, 97: 233—239
- [226] Cortes-Maramba N, Reyes J P, Francisco-Rivera A T, et al. *J. Environ. Manag.*, 2006, 81: 126—134
- [227] Drake P L, Rojas M, Reh C M, et al. *Int. Arch. Occup. Environ.*

- Health, 2001, 74: 206—212
- [228] Pataranawat P, Parkpian P, Polprasert C, et al. J. Environ. Sci. Health, Part A, 2007, 42(8): 1081—1093
- [229] Umbangtalad S, Parkpian P, Visvanathan G, et al. J. Environ. Sci. Health, Part A, 2007, 42(14): 2071—2079
- [230] Garé a-Sánchez A, Contreras F, Adams M, et al. Environ. Geochem. Health, 2006, 28: 529—540
- [231] Garé a-Sánchez A, Contreras F, Adams M, et al. Int. J. Environ. Health Res., 2006, 16(5): 361—373
- [232] Rytuba J J. Sci. Total Environ., 2000, 260: 57—71
- [233] Horvat M, Nolde N, Fajon V, et al. Sci. Total Environ., 2003, 304: 231—256
- [234] Gray J E, Greaves I A, Bustos D M, et al. Environ. Geol., 2003, 43: 298—307
- [235] Bonzongo J C, Heim K J, Warwick J J, et al. Environ. Pollut., 1996, 92: 193—201
- [236] 仇广乐(Qiu G L), 冯新斌(Feng X B), 王少峰(Wang S F). 地球与环境(Earth and Environ.), 2004, 32: 77—82
- [237] Qiu G, Feng X, Wang S, et al. Sci. Total Environ., 2006, 368(1): 56—68
- [238] Qiu G, Feng X, Wang S, et al. Environ. Pollut., 2006, 142(3): 549—558
- [239] Feng X, Dai Q, Qiu G, et al. Appl. Geochem., 2006, 21(11): 1955—1968
- [240] Li P, Feng X, Shang L, et al. Appl. Geochem., 2008, 23: 2055—2064
- [241] Egler S G, Rodrigues-Filho S, Villas-Bôas R C, et al. Sci. Total Environ., 2006, 368: 424—433
- [242] Boudou A, Maury-Brachet R, Coquery M, et al. Environ. Sci. Technol., 2005, 39: 2448—2454
- [243] Ball M M, Carro P, Castro D, et al. Curr. Microb., 2007, 54: 149—154
- [244] Requeime M E R, Ramos J E F, Angélica R S, et al. Appl. Geochem., 2003, 18: 371—381
- [245] Filho S R, Maddock J E L. J. Geochem. Explor., 1997, 58: 231—240
- [246] Bisinoti M C, Júnior É S, Jardim W F. J. Braz. Chem. Soc., 2007, 18: 544—553
- [247] Fadini P, Jardim W. Sci. Total Environ., 2001, 275: 71—82
- [248] Malm O, Pfeiffer W, Souza C. Main pathways of mercury in the Madeira river area Rondonia, Brazil. Proceedings of the 8th International Conference on Heavy Metals in the Environment. Edinburgh, UK: Cep Consultants, 2006, 515—518
- [249] De Andrade Lima L R P, Bemardez L A, Barbosa L A D. J. Hazard Mater., 2008, 150: 747—753
- [250] Gray J E, Labson V F, Weaver J N, et al. Geophys. Res. Lett., 2002, 29(23): art. no. 2105
- [251] Taylor H, Appleton J D, Lister R, et al. Sci. Total Environ., 2005, 343: 111—133
- [252] 戴前进(Dai Q J), 冯新斌(Feng X B), 仇广乐(Qiu G L)等. 环境化学(Environ. Chem.), 2004, 23(7): 460—464
- [253] Higuera P, Oyarzun R, Biester H, et al. J. Geochem. Explor., 2003, 80: 95—104
- [254] Berzas Nevado J J, Garé a Bemejo L F, Rodríguez Marín D, Ineadios R C. Environ. Pollut., 2003, 122: 261—271
- [255] Loredó J, Álvarez R, Ordóñez A. Sci. Total Environ., 2005, 340: 247—260
- [256] Higuera P, Oyarzun R, Lillo J, et al. Sci. Total Environ., 2006, 356: 112—124
- [257] Gray J E, Hines M E, Higuera P L, et al. Environ. Sci. Technol., 2004, 38: 4285—4292
- [258] Gnamš A, Byme A R, Horvat M. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 3337—3345
- [259] Horvat M, Jereb V, Fajon V, et al. Geochim. Explor. Environ. Anal., 2002, 2: 287—296
- [260] Hines M E, Horvat M, Faganeli J, et al. Environ. Res. Section A, 2000, 83: 129—139
- [261] Žek S, Horvat H, Gibčar D, et al. Sci. Total Environ., 2007, 377: 407—415
- [262] Gosar M, Šajin R, Biester H. Sci. Total Environ., 2006, 369: 150—162
- [263] Gray J E, Theodorakos P M, Bailey E A, et al. Sci. Total Environ., 2000, 260: 21—33
- [264] Bailey E A, Gray J E, Theodorakos P M. Geochim. Explor. Environ. Anal., 2002, 2: 275—285
- [265] Gustin M S, Coolbaugh M F, Engle M A, et al. Environ. Geol., 2003, 43: 339—351
- [266] Gray J E, Crock J G, Fey D L. Appl. Geochem., 2002, 17: 1069—1079
- [267] Williams T M, Weeks J M, Apostol A N, et al. Environ. Geol., 1999, 39: 51—60
- [268] Maramba N P C, Reyes J P, Francisco-Rivera A T, et al. J. Environ. Manag., 2006, 81: 135—145
- [269] Qiu G, Feng X, Wang S, et al. Appl. Geochem., 2005, 20: 627—638
- [270] Sirca A, Rajar R. Calibration of a 2D mercury transport and fate model of the Gulf of Trieste. Proceedings of the 4th International Conference on Water Pollution, Computational Mechanics Publication 1997, 503—512
- [271] Lyons W B, Wayne D M, Warwick J J, et al. Environ. Geol., 1998, 34: 143—150
- [272] Appleton J D, Williams T M, Beward N, et al. Sci. Total Environ., 1999, 228: 95—109
- [273] Manufo-Negrete J, Benitez L N, Olivero-Verbel J. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2008, 55: 305—316
- [274] Van Straaten P. Sci. Total Environ., 2000, 259: 105—113
- [275] Kim C S, Brown G E, Rytuba J J. Sci. Total Environ., 2000, 261: 157—168
- [276] Kim C S, Rytuba J J, Brown G E. Appl. Geochem., 2004, 19: 379—393
- [277] Lowry G V, Shaw S, Kim C S, et al. Environ. Sci. Technol., 2004, 38: 5101—5111
- [278] Bernaus A, Gaona X, Esbrí J M, et al. Environ. Sci. Technol., 2006, 40: 4090—4095

- [279] Hojlová M, Navrátil T, Rohovec J. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2008, 80: 237—241
- [280] Kocman D, Horvat M, Kotnik J. *J. Environ. Monit.*, 2004, 6: 696—703
- [281] Biester H, Scholz C. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 233—239
- [282] Navaro A, Biester H, Mendoza J L, et al. *Environ. Geol.*, 2006, 49: 1089—1101
- [283] Gray J E, Hines M E, Biester H. *Appl. Geochem.*, 2006, 21: 1940—1954
- [284] Gray J E, Crock J G, Lasorsa B K. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, 2002, 2: 143—149
- [285] Bailey E A, Gray J E, Hines M E. Mercury methylation and demethylation in soils near abandoned mercury mines in Alaska USA. (abs.); in *Geol. Soc. Am. Abstr. Progr.*, Boston, MA, November 1—10, 2001, 33 no. 6, A—361
- [286] Rytuba J J, Enderlin D A. California Division of Mines and Geology Special Publication, 1999, 119: 214—234
- [287] Rytuba J J. *Environ. Geol.*, 2003, 43: 326—338
- [288] Godbold D L. *Water Air Soil Pollut.*, 1991, 56: 823—831
- [289] Ribeyre F, Boudou A. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 1994, 28: 270—286
- [290] Kehrig H A, Howard B M, Malm O. *Environ. Pollut.*, 2008, 154: 68—76
- [291] Appleton J D, Weeks J M, Calvez J P S, et al. *Sci. Total Environ.*, 2006, 354: 198—211
- [292] Milli R, Gamara R, Schmid T, et al. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368: 79—87
- [293] Jewett S C, Zhang X, Naidu A S, et al. *Chemosphere*, 2003, 50: 383—392
- [294] Feng X, Li P, Qiu G, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 326—332
- [295] Qiu G, Feng X, Li P, et al. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56: 2465—2468
- [296] 中国国家标准委员会(Standardization Administration of People's Republic of China), GB2762-1994. 北京: 中国标准出版社(Beijing, Standards Press of China), 1994
- [297] Bose O' Reilly S, Lettmeier B, Gothe R M, et al. *Environ. Res.*, 2008, 107: 89—97
- [298] Da Costa G M, dos Anjos L M, Souza G S, et al. *Environ. Res.*, 2008, 107: 98—107
- [299] Palheta D, Taylor A. *Sci. Total Environ.*, 1995, 168: 63—69
- [300] Santa Rosa R M S, Müller R C S, Alves C N, et al. *Sci. Total Environ.*, 2000, 261: 169—176
- [301] Williams T M, Apostol A N, Miranda C R. *Environ. Geochem. Health*, 2000, 22: 19—31
- [302] Sakamoto M, Feng X, Li P, et al. *Environ. Health Preventive Med.*, 2007, 12: 66—70
- [303] Li P, Feng X, Qiu G, et al. *Sci. Total Environ.*, 2008, 395: 72—79
- [304] 瞿丽雅(Qu L Y). 贵州汞污染防治研究(Protection of Hg Pollution in Guiyang Province). 贵阳: 贵州人民出版社(Guiyang: Guizhou People Press), 2004, 1—118
- [305] 金桂文(Jin G W), 冀秀玲(Ji X L), 卢静(Lu J)等. 环境与健康杂志(*J. Environ Health*), 2005, 22: 180—183
- [306] 程金平(Cheng J P), 王文华(Wang W H), 贾金平(Jia J P)等. 金属矿山(*Metal Mine*), 2004, 11: 57—60, 76
- [307] U. S. EPA. Mercury study report to Congress. Report no. EPA-452/R-97-003, 1997
- [308] Clarkson T W. *Environ. Health Perspect.*, 2002, 110 (Suppl 1): 11-23
- [309] ATSDR. Toxicological profile for mercury. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, USA, 1999
- [310] WHO. Inorganic Mercury. Environmental Health Criteria 118. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva Switzerland, 1991
- [311] Barregard L. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1993, 19 (Suppl 1): 45—49
- [312] UNIDO. Protocols for environmental and health assessment of mercury released by artisanal and small-scale gold miners (ASM). Vienna: United Nations Industrial Development Organization, 2003
- [313] Hursh J B, Clarkson T W, Cherian M G, et al. *Arch. Environ. Health.*, 1976, 31: 302—309
- [314] Halbach S, Welzl G. Exposure to mercury vapor from dental amalgam estimated with Zeeman atomic absorption spectroscopy. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Slovenia, 2004
- [315] Yart G, Miller P, Croasdale M, et al. *Food Addit. Contam.*, 2000, 17: 775—786
- [316] Lindberg A, Bjornberg K A, Vahter M, et al. *Environ. Res.*, 2004, 96: 28—33
- [317] Chapman L, Chan H M. *Environ. Health Perspect.*, 2000, 108 (Suppl 1): 29—56
- [318] Canuel R, de Grosbois S B, Atikesse L, et al. *Environ. Health Perspect.*, 2006, 114: 302—306
- [319] NRC (National Research Council). Toxicological Effects of Methylmercury. National Academy Press, Washington, DC, 2000, 251—256
- [320] WHO. Methylmercury. Environmental Health Criteria 10. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva Switzerland, 1990
- [321] Smith J C, Allen P V, Tumer M D, et al. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1994, 128: 251—256
- [322] Smith J C, Farris F F. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1996, 137: 245—252
- [323] O' Flaherty E J. *Crit. Rev. Toxicol.*, 1998, 28: 271—317
- [324] Clewley H J, Gearhart J M, Gentry P R, et al. *Risk Anal.*, 1999, 19: 547—558
- [325] Carrier G, Bouchard M, Brunet R C, et al. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2001, 171: 50—60
- [326] Young J F, Wosilait W D, Luecke R H. *J. Toxicol. Environ. Health A.*, 2001, 63: 19—52
- [327] Barany E, Bergdahl I A, Bratteby L E, et al. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 2003, 17: 165—170
- [328] Chen C, Yu H, Zhao J, et al. *Environ. Health Perspect.*, 2006,

- 114; 297—301
- [329] Lemire M, Mergler D, Fillion M, et al. *Sci. Total Environ.*, 2006, 366: 101—111
- [330] Dolbec J, Mergler D, Laribe F, et al. *Sci. Total Environ.*, 2001, 27: 87—97
- [331] Cemichian E, Brewer R, Myers G J, et al. *Neurotoxicology*, 1995, 16: 711—716
- [332] Lebel J, Roulet M, Mergler D, et al. *Water Air Soil Pollut.*, 1997, 97: 31—44
- [333] Morrissette J, Takser L, St-Amour G, et al. *Environ. Res.*, 2004, 95: 363—374
- [334] Legrand M, Lam R, Jensen-Fontaine M, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1287—1288
- [335] Legrand M, Passos C J, Mergler D, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 4594—4598
- [336] Guallar E, Sanz-Galarró M I, van't Veer P, et al. *N. Engl. J. Med.*, 2002, 347: 1747—1754
- [337] Wickre J B, Folt C L, Stump S, et al. *Arch. Environ. Health*, 2004, 59: 400—409
- [338] Hanada M. *Crit. Rev. Toxicol.*, 1995, 25: 1—24
- [339] Clarkson T W, Magos L, Myers G J. *N. Engl. J. Med.*, 2003, 349: 1731—1737
- [340] Chan H M, Egeand G M. *Nutr. Rev.*, 2004, 62: 68—72
- [341] Stem A H. *Environ. Res.*, 2005, 98: 133—142
- [342] Sakamoto M, Nakano A, Akagi H. *Environ. Res.*, 2001, 87: 92—98
- [343] Itai Y, Fujino T, Ueno K, et al. *Environ. Sci.*, 2004, 11: 83—97
- [344] Hultman P, Hansson-Georgiadis H. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1999, 154: 203—211
- [345] Haggqvist B, Havarinasab S, Bjorn E, et al. *Toxicology*, 2005, 208: 149—164
- [346] Mahaffey K R. *Environ. Res.*, 2004, 95: 414—428
- [347] Paletz E M, Craig-Schmidt M C, Newland M C. *Neurotoxicol. Teratol.*, 2006, 28: 59—73
- [348] Andersen H R, Andersen O. *Pharmacol. Toxicol.*, 1993, 73: 192—201
- [349] Chapman L, Chan H M. *Environ. Health Perspect.*, 2000, 108 (Suppl. 1): 29—56
- [350] NRC/NAS (National Research Council/National Academy of Sciences. Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks in Public Health. Commission on Life Sciences. Risk Assessment in the Federal Government; Managing the Process, 1983
- [351] JECFA. Summary and conclusions of Sixty-First Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Roma, Italy, 20—29 June 2003. 67/SC
- [352] Jiang G B, Shi J B, Feng X B. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 3672—3678
- [353] Dai Q, Feng X, Qiu G, et al. *J. Phys. IV*, 2003, 107: 345—348
- [354] Zhang G, Liu C Q, Wu P, et al. *Appl. Geochem.*, 2004, 19: 1735—1744
- [355] Tan H, He J L, Liang L, et al. *Sci. Total Environ.*, 2000, 259: 223—230
- [356] 丁振华(Ding Z H), 王文华(Wang W H), 瞿丽雅(Qu L Y)等. *环境科学(Environ. Sci.)*, 2004, 25(2): 111—114
- [357] Shi J, Liang L, He B, et al. *Sino-Canada Workshop on Mercury Contamination in the Environment*, 2004, 51—52